الكيمياء التحليلية

الكتاب الثاني

المراجعة العلمية

أ.د. انصلاح الخيمي

الاشراف العام

أ.د. عبد المجيد شيخ حسين

ترجمة الأساتذة

د. انصلاح الخيمي

د. حسن كلاوي

د. عبد الرحمن كوريني

د. يحيى القدسي

د. غياث سمينة

الكيمياء التحليلية

الكتاب الثاني

نقله إلى العربية

أ.د. انصلاح الخيمي
استاذة الكيمياء التحليلة بجامعة دمشق

أ.د. حسن كلاوي
استاذ الكيمياء الفيزيائية بجامعة دمشق

المراجعة العلمية

أ.د. انصلاح الخيمي

الاشراف العام

أ.د. عبد المجيد شيخ حسين
رئيس جامعة البعث

دمشق 1996

الكيمياء التحليلية. الكتاب الثاني

المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر بدمشق.

دمشق - ص ب. 3752

هاتف 3334876 (11- 963) - فاكس: 3330998 (11 - 963)

1996/ع

التنضيد والاخراج: قسم التوثيق والنشر في المركز العربي للتعريب بدمشق.

بلاكات وتنفيذ: يوسف أيوبية - دمشق - هاتف 3332586

مطابع الف باء - الأديب

دمشق

تفاعلات التعقيد والمعايرات

COMPLEXOMETRIC REACTIONS AND TITRATIONS

يشكل العديد من أيونات المعادن معقدات متفككة جزئياً مع مختلف اللواقط (Ligands) (عوامل تعقيد). ويستخدم الكيميائي التحليلي هذه المعقدات بشكل فطن لحجب التفاعلات غير المرغوب بها. ويمكن كذلك تعيين أيونات المعادن بكل دقة وسهولة بالاعتماد على تشكيل المعقدات باللجوء إلى ما يدعى "المعايرة بعامل معقّد". تفيد معايرات التعقيد في تعيين الكثير من المعادن. ويتحقق الانتقاء بالاختيار الملائم للعامل الحاجب (إضافة عوامل تعقيد أخرى تتفاعل مع أيونات المعادن المتداخلة) والتحكم بالـ pH، نظراً لأن أغلب عوامل التعقيد ليست سوى حموض ضعيفة أو أسس ضعيفة تتأثر توازناتها بالـ pH. نناقش في هذا الفصل أيونات المعادن وتوازناتها وتأثير الـ pH على هذه التوازنات. ونسوق وصفاً لمعايرات أيونات المعادن بأحد عوامل التعقيد المفيدة، EDTA، والعوامل المؤثرة فيها والمشعرات المستخدمة في هذه المعايرات.

8 - 1 المعقدات: ثوابت التشكل: Complexes: Formation Constants

تشكل معظم الكاتيونات معقدات في المحلول مع العديد من المواد التي تمتلك زوجين حرين من الالكترونات (يقعان مثلا على ذرة N أو O أو S في الجزيء) يستطيعان كفاية العدد التساندي للمعدن. [يعدّ أيون المعدن حمض لويس (متقبل لزوجي الالكترونات) ويعدّ المعقِّد أساس لويس (مانح لزوجي الالكترونات)]. يعتمد عدد جزيئات العامل المعقِّد، المسمى باللاقط "Ligand" على العدد التساندي للمعدن وعلى عدد المجموعات المعقّدة في جزيء اللاقط.

تحتوي معظم اللواقط على ذرات معقدة مثل N,S,O.

ومن العوامل المعقدة البسيطة النشادر، الذي يمتلك زوجين من الالكترونات الحرة، ويتعقّد مع أيون النحاس:

$$Cu^{2+} + 4{:}NH_3 \leftrightarrow \left[\begin{matrix} & NH_3 & \\ & \cdot\cdot & \\ H_3N: & Cu & :NH_3 \\ & \cdot\cdot & \\ & NH_3 & \end{matrix}\right]^{2+}$$

يلعب أيون النحاس، هنا، دور حمض لويس ويلعب النشادر دور أساس لويس. وبينما يكون أيون النحاس Cu^{2+} (المميه) بلون أزرق فاتح في المحلول يكون معقده مع النشادر ذا لون أزرق غامق. وهناك تفاعل مماثل يحصل مع أيون النيكل المميه الأخضر لتشكيل معقد أمّين ذي لون أزرق غامق.

يتفاعل النشادر أيضاً مع أيون الفضة مشكلاً معقداً عديم اللون (يمكن الاستفادة من تشكل هذا المعقد في إذابة راسب كلور الفضة المتبقي في بوتقة الترشيح وتنظيفها). ويتعقد جزيئا نشادر مع أيون الفضة الواحد بنمط تعاقبي، ونكتب ثابت التوازن لكل من المرحلتين، والذي يدعى ثابت التشكل K_f، كما يلي:

$$Ag^{+} + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^{+} \quad K_{f1} = \frac{[Ag(NH_3)^{+}]}{[Ag^{+}][NH_3]} = 2.5 \times 10^{3} \qquad (1-8)$$

$$Ag(NH_3)^{+} + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^{+} \quad K_{f2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^{+}]}{[Ag(NH_3)^{+}][NH_3]} = 1.0 \times 10^{4} \qquad (2-8)$$

ويعطي مجموع المرحلتين محصلة التفاعل، أما ثابت التشكل الفعلي فهو جداء ثابتي المرحلتين المتتاليتين:

$$Ag^{+} + 2NH_3 = Ag(NH_3)_2^{+} \quad K_f = K_{f1} \cdot K_{f2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^{+}]}{[Ag^{+}][NH_3]^2} = 2.5 \times 10^{7} \qquad (3-8)$$

تجدر الملاحظة أن نواتج التفاعل موجودة في الصورة في صيغة ثابت التوازن بالطريقة المعهودة، مع أن التفاعلين كتبا على شكل ارتباط وليس على شكل تفكك. ويسمى ثابت التشكل أيضاً ثابت الاستقرار K_s أو K_{stab}.

يمكن كتابة التفاعل بالاتجاه المعاكس، على شكل تفكك، فتنقلب حدود التراكيز في صيغة ثابت التوازن. وتكون ثوابت التوازن عندئذٍ مساوية مقلوب ثوابت التشكل التي تسمى ثوابت عدم الاستقرار K_i، أو ثوابت التفكك K_d:

$$K_f = K_s = 1/K_i \text{ أو } 1/K_d$$

$$Ag(NH_3)_2^{+} \rightleftharpoons Ag^{+} + 2NH_3 \quad K_d = \frac{1}{K_f} = \frac{[Ag^{+}][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^{+}]} = 4.0 \times 10^{-8} \qquad (4-8)$$

ويمكن استخدام أي من الثابتين في الحسابات مع الانتباه إلى استعماله بالشكل الصحيح ومع التفاعل المناسب.

مثال (8 - 1): يتفاعل معدن ثنائي التكافؤ M^{+2} مع اللاقطة L مشكلاً المعقد 1:1:

$$M^{+2} + L \rightleftharpoons ML^{+2} \qquad K_f = \frac{[ML^{+2}]}{[M^{+2}][L]}$$

احسب تركيز M^{+2} في المحلول الناتج من مزج حجمين متساويين من M^{+2} الذي تركيزه 0.20M ومن L الذي تركيزه 0.20M أيضاً. $K_f = 1.5 \times 10^{8}$.

الحل:

الكميات المضافة هي بنسبة ستيوكيومترية من كل من M^{+2} و L. ونظراً لأن المعقد قوي فالتفاعل تام. وبما أننا أضفنا حجمين متساويين لذلك ينتصف التركيزان الابتدائيان. نفرض x تمثل $[M^{+2}]$، فيكون لدينا لدى التوازن:

$$M^{+2} + L \rightleftharpoons ML^{+2}$$

$$x \quad x \quad 0.10 - x \approx 0.1$$

إذ أن M^{+2} تتحول بكاملها إلى ما يساويها من ML^{+2}، مع بقاء مقدار ضئيل منها غير متفاعل. بالتبديل في صيغة K_f:

$$\frac{0.10}{(x)(x)} = 1.0 \times 10^{8}$$
$$x = [M^{+2}] = 3.2 \times 10^{-5} M$$

مثـال (8 ـــ 2): يشـكل أيـون الفضـة معقـد 1:1 مـع تـري إيثيـل تـترا أمـين المسـمى "تريـن" (trien) [$NH_2(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$]. احسب تركيز أيون الفضة في نقطة التوازن لـدى إضافـة 25 مـل مـن محلـول نترات الفضة تركيزه 0.010M إلى 50 مل من محلول الترين ذي التركيز 0.015M. $K_f = 5.0 \times 10^7$.

الحل:

$$Ag^+ + trien \rightleftharpoons Ag(trien)^+ \quad K_f = \frac{[Ag(trien)^+]}{[Ag^+][trien]}$$

نحسب عدد ميلّي مولات كل من Ag^+ والترين المضافة:

ميلي مول 0.25 = مل/ميلي مول 0.010 × مل 25 = Ag^+ ميلي مول

ميلي مول 0.75 = مل/ميلي مول 0.015 × مل 50 = trien ميلي مول

يقع التوازن إلى أقصى اليمين ، (نظراً لكبر قيمة K_f)، لذلك يمكن افتراض أن جميع Ag^+ تتفـاعل مـع 0.25 ميلي مـول من الترين مخلفة مقدار 0.25 ميلي مول من المعقد.

نحسب التراكيز المولية الحجمية كما يلي:

$[Ag^+] = x$ مول/ل غير متفاعل

$$[trien] = (0.50 / 75) + x = 6.7 \times 10^{-3} + x$$
$$\approx 6.7 \times 10^{-3}$$

$$[Ag(trien)^+] = 0.25 / 75 - x$$
$$= 3.3 \times 10^{-3} - x \approx 3.3 \times 10^{-3}$$

نجرب إهمال x بالمقارنة مع التراكيز الأخرى:

$$\frac{(3.3 \times 10^{-3})}{(x)(6.7 \times 10^{-3})} = 5.0 \times 10^{7}$$
$$x = [Ag^+] = 9.8 \times 10^{-9} M$$

فنحن محقون إذاً في إهمال x.

8 ـ 2 المتمخلبات: CHELATES: EDTA

نادراً ما تستخدم عوامل التعقيد البسيطة كالنشادر في المعايرات لأن تحقيـق نقطـة النهايـة، التي توافـق تشـكل المعقـد بالنسب الستيوكيومترية، أمر صعب. وما ذلك إلا لأن ثوابت التشكل المتعاقبة متقاربة في قيمها بعضها من البعـض، كمـا أنها ليست كبيرة، بالإضافة إلى أنه نادراً ما يلاحـظ تشـكل معقـد مفـرد بالنسـبة السـتيوكيومترية. علـى أن هنـاك بعـض كواشف التعقيد المحتوية على زمرتين أو أكثر من زمر التعقيد في الجزيء تستطيع تشكيل معقدات حسنة التحديـد ويمكـن

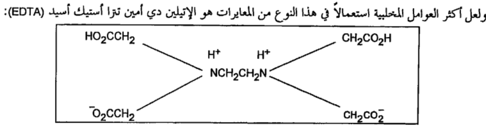
بالتالي استخدامها كعوامل معايرة. وأكثرها فائدة بهذا الشأن الحموض الأمينوكربوكسيلية التي يقوم فيها النتروجين وزمر الكربوكسيل بدور اللواقط. وتعد النتروجينات الأمينية أكثر قلوية وهي مبرتنة ($-NH_3^+$) بقوة أكبر من الزمر الكربوكسيلية. وتخسر هذه الزمر بروتوناتها لدى ارتباطها. وهي تعطي عادة معقدات معدن من الشكل 1:1 بغض النظر عن أيون المعدن، لوجود ما يكفي من زمر التعقيد على جزيء واحد لإشباع المراكز التساندية في أيون المعدن. وتستطيع العوامل الثنائية اللاقطة، كالإتيلين دي أمين مثلاً ($H_2NCH_2CH_2NH_2$)، تشكيل معقدات أعلى مثل $Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2^{2+}$.

اشتق اصطلاح المخلبية من المعنى اليوناني "شبه المخلب". وتقوم العوامل المخلبية بلف نفسها حول أيون المعدن.

يسمى العامل العضوي المحتوي على زمرتين أو أكثر من الزمر القادرة على التعقيد مع أيون المعدن "عامل مخلبي Chelating Agent". ويسمى المعقد المتشكل "المتمخلب Chelate". ويسمى العامل المخلبي "اللاقطة Ligand". وتسمى المعايرة بالعامل المخلبي "المعايرة التمخلبية"، وهي نوع من معايرات التعقيد.

تزاح بروتونات EDTA عند التعقيد مع أيون المعدن، وينتج معقد متمخلب مشحون سلبياً.

ولعل أكثر العوامل المخلبية استعمالاً في هذا النوع من المعايرات هو الإتيلين دي أمين تترا أستيك أسيد (EDTA):



يحتوي كل من النتروجين وزمر الكربوكسيل الأربع على زوجين حرين من الالكترونات، وهذا يعني وجود ست زمر تعقيد في الـ EDTA. وسنرمز للـ EDTA بـ H_4Y، فهو حمض رباعي البروتون، وتشير الهيدروجينات في هذه الصيغة إلى الهيدروجينات الأربعة القابلة للتأين. والجزء Y^{4-} هو الذي يقوم بتشكيل المعقدات مع أيونات المعدن، أي أن هذه الأخيرة تزيح البروتونات من الـ EDTA عند التعقيد.

تأثير شيلون: *The Chelon Effect*

تشكل العوامل المخلبية ذات اللواقط المتعددة مع أيونات المعدن معقدات أكثر قوة مما تشكله اللواقط الأحادية والثنائية. وهذا ناجم عن التأثيرات الترموديناميكية في تشكيل المعقدات. وتنشأ القوة المحركة للتفاعلات الكيميائية من تناقص الانتالبية (انتشار الحرارة، ΔH سالبة) وازدياد الانتروبية (ازدياد العشوائية، ΔS موجبة). ونذكر من المعادلة 4 - 7 في الفصل 4، أن التحول الكيميائي يحصل تلقائياً عندما يكون تغير الطاقة الحرة، ΔG، سالباً، مع العلم أن $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. ويتشابه تغير الانتالبية في اللواقط ذات الزمر المتشابهة. فمثلاً يحرر تعقد أربعة جزيئات نشادر مع Cu^{++}، أو تعقد أربع زمر أمينية، من جزيئي إيتيلين دي أمين، مع Cu^{++} الحرارة ذاتها تقريباً.

لمزيد من النقاش حول تصميم العوامل المخلبية انظر المرجعين:
1- J. Chen. Ed. 36 (1959) 555.
2- J. Chen. Ed. 36 (1959) 619.

ولكن العشوائية تزداد بقدر أكبر في تفكك المعقد $Cu(NH_3)_4^{++}$ (يعطي خمسة أنواع) منها في تفكك المعقد $Cu(H_2NCH_2CH_2NH_2)_2^{2+}$ (يعطي ثلاثة أنواع)، لذلك فقيمة ΔS أكبر في التفكك الأول، مما يؤدي إلى ΔG أكثر سلبية

وميلاً أكبر للتفكك. وهكذا فإن المعقدات ذات اللواقط المتعددة أكثر ثباتاً (قيم K_f لها أكبر)، والسبب الأهم في ذلك هو تأثير الانتروبية. وتعرف هذه الحادثة باسم تأثير شيلون أو التاثير المخلبي. وهي أكثر ما تكون وضوحاً في العوامل المخلبية مثل EDTA التي تتضمن أعداداً من الذرات اللاقطة كافية لإيصال عدد ما تحتله من مراكز التساند على أيونات المعدن إلى ستة.

> إن تأثير شيلون هو تأثير انتروبي.

توازنات الـ EDTA: EDTA Equilibria

يمكن اعتبار الـ EDTA على أن له أربعة ثوابت K_a تقابل التفكك المتعاقب للبروتونات الأربعة(*) :

$$H_4Y \rightleftharpoons H^+ + H_3Y^- \quad K_{a1} = 1.0x10^{-2} = \frac{[H^+][H_3Y^-]}{[H_4Y]} \qquad (5-8)$$

$$H_3Y^- \rightleftharpoons H^+ + H_2Y^{2-} \quad K_{a2} = 2.2x10^{-3} = \frac{[H^+][H_2Y^{2-}]}{[H_3Y^-]} \qquad (6-8)$$

$$H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HY^{3-} \quad K_{a3} = 6.9x10^{-7} = \frac{[H^+][HY^{3-}]}{[H_2Y^{2-}]} \qquad (7-8)$$

$$HY^{3-} \rightleftharpoons H^+ + Y^{4-} \quad K_{a4} = 5.5x10^{-11} = \frac{[H^+][Y^{4-}]}{[HY^{3-}]} \qquad (8-8)$$

تتضمن الفقرة 6 ـ 8 في الفصل 6 معالجة لتوازنات الحموض المتعددة الوظيفة، وينصح بالرجوع إليها قبل متابعة النقاش التالي.

يبين الشكل 8 ـ 1 أجزاء كل من الأشكال الخمسة للـ EDTA بدلالة الـ pH. ونظراً لأن الأنيون Y^{4-} هو اللاقطة المعقّدة فسوف تتأثر توازنات التعقيد بالـ pH إلى حد بعيد. وبما أن قابلية ذوبان H_4Y في الماء منخفضة جداً، لذلك يستعمل عادة الملح الثنائي الصوديوم $Na_2H_2Y_2 \cdot 2H_2O$ الذي عدّلت فيه زمرتان حمضيتان. ويتفكك هذا الملح في المحلول ليعطي على الأغلب H_2Y^{2-}، ويكون pH المحلول مساوياً 4 إلى 5 (نظرياً يساوي 4.4 محسوبة من العلاقة: $[H^+] = \sqrt{K_{a2} K_{a3}}$).

ثابت التشكل: The Formation Constant

لندرس تشكيل مركب مخلبي من الـ EDTA مع Ca^{+2}، ولنمثله بالمعادلة:

$$Ca^{+2} + Y^{4-} \rightleftharpoons CaY^{-2} \qquad (9-8)$$

يكون ثابت التشكل كما يلي:

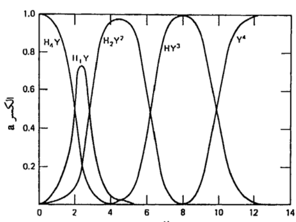
(*) في واقع الأمر تستطيع الزمر الكاربوكيلية الأربع بالإضافة إلى النتروجين، على الـ EDTA، أن تعطي بروتونات، مما يعني وجود ست خطوات تفكك وست ثوابت K_a، يساوي الأول والثاني منهما 1.0 و 0.035. ونظراً لأن النتروجينين أكثر قلوية من أوكسجينات الكاربونيل، لذلك فهما يبرتنان بيسر أكبر. يؤثر إعطاء النتروجين للبروتون على ذوبان الـ EDTA في الحمض.

$$K_f = \frac{[CaY^{-2}]}{[Ca^{+2}][Y^{-4}]} \qquad (10 - 8)$$

يتضمن الملحق بعض قيم ثوابت تشكل معقدات الـ EDTA المثّلة.

تأثير الـ pH على توازنات الـ Effect of pH on EDTA Equilibria :EDTA

ينزاح التوازن في المعادلة 8 ـ 9 إلى اليسار بازدياد تركيز أيون الهيدروجين، وذلك بسبب منافسة أيـون الهيدروجـين في الاستيلاء على أنيون اللاقطة.



الشكل 8 ـ 1 كسر كل نوع من أنواع EDTA كتابع للـ pH

يمكن تمثيل التفكك بالمعادلة:

$$CaY^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + Y^{4-} \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} \underbrace{HY^{3-} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2Y^{2-} \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_3Y^- \overset{H^+}{\rightleftharpoons} H_4Y}_{C_{H_4Y}}$$

ويلاحظ أن: $[Ca^{+2}] = C_{H_4Y}$. أو يمكن من التوازن الكلي:

$$Ca^{+2} + H_4Y \rightleftharpoons CaY^{2-} + 4H^+$$

وبحسب مبدأ لوشاتوليه فإن زيادة الحموضة توافق التـوازن المنـافس، أي برتنـة (تقديـم البروتونـات) Y^{-4} (إن جميـع أشـكـال EDTA مـوجـودة متوازنـة مع بعـضها البعض، ولكن تركيز بعـضها جد ضئيل، انظر الشكل 8 ـ 1). أما تناقص الحموضة فيوافق تشكل CaY^{4-}.

> تتنافس البروتونـات مـع أيـون المعـدن علـى أيـون EDTA. ولتطبيق المعادلة (8 ـ 10) ينبغي اسـتبدال $[Y^{4-}]$ بــ $\alpha_4 C_{H_4Y}$ باعتبـاره التركيز التوازني لهـذا الأيون.

يمكن تطبيق المعادلة 8 ـ 10، بعـد معرفـة الـ pH والتوازنـات المتضمنـة، لحسـاب تركيز Ca^{+2} الحر في مختلف شروط المحلول (مثلاً في معـايرة تجري لتفسـير منحـني المعـايرة). ويحسـب تـركيـز Y^{4-} عـنـد قيـم الـ pH المختـلفـة كمـا يـلي (انظر الفصل 6، الحموض المتعددة الوظيفـة). فـإذا رمزنـا بـ C_{H_4Y} للـتركيز الكلي لجميـع أشكال EDTA غير المتعقّد، عندئذٍ نجد أن:

$$C_{H_4Y} = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^-] + [H_4Y] \qquad (11 - 8)$$

نجري الحل من أجل التراكيز التوازنية لكل من H_4Y و H_3Y^- و H_2Y^{-2} و HY^{3-} في المعادلات الممتدة من (8 ـ 5) الى (8 ـ 8)، ثم نبدل هذه التراكيز في المعادلة 8 ـ 11، لحذف جميع الأشكال باستثناء Y^{4-}، ونقسم على $[Y^{4-}]$ فنحصل على:

$$\frac{C_{H_4Y}}{[Y^{4-}]} = \frac{1}{\alpha_4} = 1 + \frac{[H^+]}{K_{a4}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^3}{K_{a2}K_{a3}K_{a4}} + \frac{[H^+]^4}{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4}} \qquad (12-8)$$

حيث $\alpha 4$ هي كسر أنواع الـ EDTA الكلية التي توجد بالشكل Y^{4-} ($\alpha_4 = [Y^{4-}]/C_{H_4Y}$). يمكن اشتقاق معادلات مماثلة من أجل كسر كل من أنـواع الـ EDTA الأخرى α_0 و α_1 و α_2 و α_3 بطريقـة مشـابهة لما في الفصـل 6، (بهـذه الطريقة أنشئ الشكل (8 ـ 1).

يمكن استخدام المعادلة 8 ـ 12، عندئذٍ، لحساب كسر EDTA الموجود بالشكل Y^{4-} في pH معين، ثم يحسب تركيز Ca^{+2} الحر من المعادلة 8 ـ 10، بعد معرفة تركيز الـ EDTA غير المتعقد (C_{H_4Y}).

مثال (8 ـ 3): احسب كسر الـ EDTA الموجود بالشكل Y^{4-} في pH يساوي 10، واحسب من ذلك pCa في 100 مل من محلول Ca^{++} تركيزه 0.100M وفي pH يساوي 10 بعد إضافة 100 مل من محلول EDTA تركيزه 0.100M

الحل:

من المعادلة 8 ـ 12 نجد:

$$\frac{1}{\alpha_4} = 1 + \frac{1.0\text{x}10^{10}}{5.5\text{x}10^{-11}} + \frac{(1.0\text{x}10^{-10})^2}{(6.9\text{x}10^{-7})(5.5\text{x}10^{-11})} + \frac{(1.0\text{x}10^{-10})^3}{(2.2\text{x}10^{-3})(6.9\text{x}10^{-7})(5.5\text{x}10^{-11})} + \frac{(1.0\text{x}10^{-10})^4}{(1.0\text{x}10^{-2})(2.2\text{x}10^{-3})(6.9\text{x}10^{-7})(5.5\text{x}10^{-11})}$$

$$= 1 + 1.82 + 2.6\text{x}10^{-4} + 1.2\text{x}10^{-11} + 1.2\text{x}10^{-19} = 2.82$$

$$\alpha_4 = 0.35$$

تضاف مقادير ستيوكيومترية من Ca^{++} و EDTA لإعطاء مقدار مكافئ من CaY^{2-} منقوصاً منه المقدار المتفكك:

ميلي مول $Ca^{+2} = 0.100\text{ M} \times 100\text{ ml} = 10.0$ ميلي مول

ميلي مول EDTA = 0.100 M x 100 ml = 10.0 ميلي مول

فيكون قد تشكل مقدار 10.0 ميلي مول من CaY^{2-} في 200 مل، أي 0.050M:

$$Ca^{+} + EDTA \rightleftharpoons CaY^{2-}$$

$$x \qquad x \qquad 0.0500 - x$$

$$\approx 0.050\text{ M} \text{ (لأن } K_f \text{ كبيرة)}$$

x تمثل تركيز EDTA الكلي التوازني في جميع أشكاله.إن $[Y^{4-}]$ التـي تساوي C_{H_4Y}. $\alpha_4\, C_{H_4Y}$ لازمة لتطبـيق المعادلـة 8 ـ 10 لذلك يمكن كتابة المعادلة 8 ـ 10 بالشكل:

$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]\alpha_4[C_{H_4Y}]}$$

ولدينا من الملحق $K_f = 5.0 \times 10^{10}$، إذن:

$$5.0 \times 10^{10} = \frac{(0.0500)}{(x)(0.35)(x)}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-6}\ M$$

$$pCa = 5.77$$

ثابت التشكل الشرطي: The Conditional Formation Constant

يمكن تعويض $\alpha_4 C_{H_4Y}$ بدلاً من $[Y^{-4}]$ في المعادلة 8 - 10:

$$K_f = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]\alpha_4 C_{H_4Y}} \qquad (13 - 8)$$

وبإعادة الترتيب ينتج:

$$K_f\alpha_4 = K_f' = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{++}]C_{H_4Y}} \qquad (14 - 8)$$

يسمى الثابت K_f' ثابت التشكل الشرطي وهو يعتمد على قيمة α_4 وبالتالي على الـ pH. يمكن باستخدام هذه المعادلة حساب التراكيز التوازنية لمختلف الأنواع في pH معين، وذلك عوضاً عن استخدام (8 - 10).

> **لا تطبق قيمة الثابت الشرطي إلا في pH محدد.**

مثال (8 - 4): تبلغ قيمة ثابت تشكل CaY^{2-} 5.0×10^{10}. حسبت α_4 في pH يساوي 10 (المثال8 ــ 3) فوجد أنها 0.35 لتعطي ثابت تشكل شرطي (المعادلة 8 - 14) قيمته 1.8×10^{10}. احسب pCa في 100 مل من محلول Ca^{++} ذي التركيز 0.100M في pH يساوي 10 بعد إضافة (a) 0 مل (b) 50 مل (c) 100 مل (d) 150 مل من محلول EDTA تركيزه 0.10M.

<u>الحل:</u>

(a) $pCa = -\log[Ca^{++}] = -\log 1.00 \times 10^{-1} = 1.00$

(b) بدأنا بـ 0.100 M × 100 مل = 10.0 ميلي مول من Ca^{+2}. أما عدد ميلي مولات EDTA المضافة فتساوي 0.10 M × 50 مل = 5.0 ميلي مول. بما أن الثابت الشرطي كبير بحيث يمضي التفاعل 8 ــ 9 إلى أقصى اليمين, لذلك يمكن إهمال مقدار Ca^{+2} الناتج عن تفكك CaY^{2-}، ويكون عدد ميلي مولات Ca^{+2} الحرة مساوياً عملياً عدد الميلي مولات غير المتفاعلة:

ميلي مول $Ca^{2+} = 10.0 - 5.0 = 5.0$ ميلي مول

$[Ca^{+}] = 5.0$ ميلي مول /150 مل $= 0.030\ M$

$$pCa = -\log 3.0 \times 10^{-2} = 1.48$$

(c) لدى نقطة التكافؤ، يتحول جميع Ca^{+2} إلى CaY^{2-}، لذلك ينبغي استخدام المعادلة 8 ــ 14 لحساب تركيز Ca^{+2} التوازني. يساوي عدد ميلي مولات CaY^{2-} المتشكلة عدد ميلي مولات Ca^{+2} التي بدئ بها, إذن:

$[CaY^{2-}] = 10.0$ ميلي مول / 200 مل $= 0.050\ M$

ومن تفكك CaY^{2-}، يكون $x = C_{H_4Y} = [Ca^{2+}]$ ، وبالتالي يكون تركيز $[CaY^{2-}]$ التوازني مساوياً $0.50\ M-x$،
ويمكن إهمال x بالنسبة لـ 0.050M لأن التفكك ضئيل. إذن من المعادلة 8 ـ 14 نجد:

$$\frac{0.050}{(x)(x)} = 18x10^{-10}$$

$$x = 1.7 \times 10^{-6}\ M = [Ca^{+2}]$$

$$pCa = -\log 1.7 \times 10^{-6} = 5.77$$

قارن هذه القيمة مع تلك المحسوبة باستخدام K_f في المثال 8 ـ 3، بدلاً من K_f.

(d) يساوي تركيز C_{H_4Y} تركيز الزائد من EDTA المضاف (بإهمال تفكك CaY^{2-} الذي سيزداد صغراً بوجود الزيادة من EDTA). إن عدد ميلي مولات CaY^{2-} هو نفسه الذي في (c). ومنه:

$[CaY^{2-}]$ = 10.0 ميلي مول/250 مل = 0.0400 M.

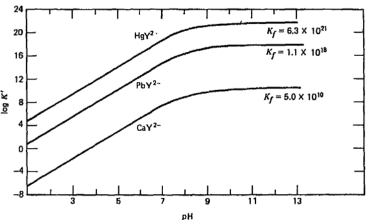
C_{H_4Y} الزائد من = 0.100 M x 150 ml - 0.100 M x 100 ml = 5.0 ميلي مول

C_{H_4Y} = 5.0 ميلي مول / 250 ml = 0.020 M

$$\frac{(0.040)}{\left[Ca^{2+}\right](0.020)} = 1.8x10^{10}$$

$$[Ca^{2+}] = 1.1 \times 10^{-10}\ M$$

$$pCa = -\log 1.1 \times 10^{-10} = 9.95$$



الشكل 2.8 تأثير الـ pH على قيم K′ لمتخلبات الـ EDTA

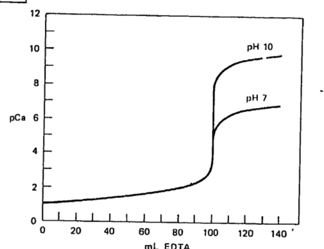
يمكن أن يؤثر الـ pH في ثبات المعقد (أي K_f) وذلك ليس في شكل الـ EDTA فحسب، بل في شكل أيون المعدن أيضاً. فمثلاً قد تتشكل الأنواع الهدروكسية $\left(M^{2+} + OH^- \rightarrow MOH^+\right)$، أي أن OH^- تنافس من أجل أيون المعدن تماماً مثلما تنافس H^+ من أجل Y^{4-}. ويبين الشكل 2.8 كيفية تغير K_f مع الـ pH لثلاثة مركبات مخلبية بين الـ EDTA والمعدن: ذات ثابت تشكل معتدل (Ca) إلى قوي (Hg). ومركب الكالسيوم المخلبي أضعف من أن يعاير في محلول حمضي (K_f<1)، فبينما تكفي قوة مركب الزئبق المخلبي لمعايرته في الحمض. تتساوى بالنتيجة جميع قيم K_f، في pH يساوي 13، مع K_f لأن α_4 تساوي الواحد، أي أن الـ EDTA متفكك بالكامل إلى Y^{4-}. وتتوازى المنحنيات الثلاثة لأنه للحصول على K_f في كل pH يجب أن يضرب كل K_f بـ α_4 نفسها.

8 ـ 3 منحنيات المعايرة بالـ EDTA: EDTA Titration Curves

تجري المعايرة بإضافة العامل المخلبي إلى العينة، ويحصل التفاعل حسب المعادلة 8 ـ 9. يبين الشكل 8 ـ 3 منحني معايرة Ca^{2+} بالـ EDTA عند pH = 10. قبل نقطة التكافؤ يتساوى تقريباً تركيز Ca^{2+} مع كمية الكالسيوم غير المتمخلب (غير المتفاعل) نظراً لأن تفكك المعقد المخلبي ضئيل. وبعد بلوغ نقطة التكافؤ ثم تجاوزها تتعين قيمة pCa من تفكك المعقد في الـ pH المحدد، كما في المثالين 8 ـ 3 و 8 ـ 4. باستخدام K_f و K_f'. ويوضح منحني الشكل 8 ـ 3 تأثير الـ pH في المعايرة عند pH=7.

وكلما ازداد ثبات المعقد (K_f أكبر) ازداد ابتعاد موضع توازن التفاعل نحو اليمين (المعادلة 8 ـ 9)، وكبر انقطاع نقطة النهاية. وكذلك تنخفض قيمة الـ pH التي يمكن إجراء المعايرة عندها مع ازدياد ثبات المعقد (الشكل 8 ـ 2). ويهيء هذا الأمر فرصة كبيرة لمعايرة بعض المعادن بوجود بعضها الآخر الأضعف من أن تعاير لدى الـ pH الأدنى.

لا تعاير في المحلول الحمضي سوى بعض متمخلبات المعادن الثابتة. أما الأخرى فتحتاج إلى محلول قلوي.



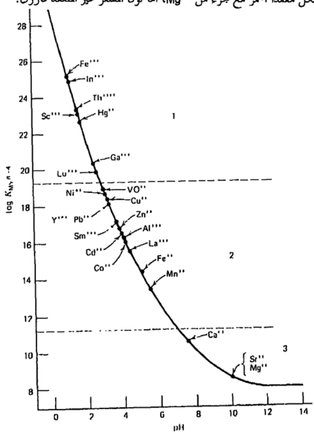
الشكل 8 ـ 3 منحنيا معايرة 100 مل من Ca^{+2} بتركيز 0.1 M بمحلول Na_2EDTA تركيزه 0.1M، في pH=7 و pH=10

يظهر في الشكل (8 ـ 4) أصغر قيمة للـ pH التي يمكن فيها معايرة المعادن المختلفة بالـ EDTA. تمثل نقاط المنحني الـ pH الذي تساوي فيه قيم ثابت التشكل الشرطي K_f'، لكل معدن، المقدار 10^6 ($\log K_f' = 6$) والذي اختير اصطلاحاً على أنه القيمة الأدنى الموافقة لإعطاء نقطة نهاية حادة. ويلاحظ أن قيم K_f الأصغر تتطلب محاليل أكثر قلوية للحصول على K_f' بقيمة 10^6، (أي ينبغي أن تكون قيم α_4 أكبر). وهكذا تحتاج Ca^{+2}، التي لا تتجاوز K_f لها 10^{10}، إلى pH يساوي تقريباً 8 أو يزيد. ويقسم الخط المنقط في الشكل المعادن إلى مجموعات منفصلة حسب ثوابت تشكلها. تعاير إحدى المجموعات في وسط حمضي واضح (pH=4)، وتعاير مجموعات أخرى عند pH= 4 إلى 7، وثالثة عند pH>7. وتتفاعل المعادن جميعها في مجال الـ pH الأعلى، ولكن ذلك لا يعني أنها تعاير جميعها مباشرة بسبب ترسب الهيدروكسيدات. فمعايرة الـ Fe^{+3} أو Th^{+4}، مثلاً، ليست ممكنة دون الاستعانة بعوامل تعقيد مساعدة لمنع الحلمهة، أو دون اللجوء إلى المعايرة الرجعية. يمكن معايرة المجموعة الثانية من المعادن بوجود الثالثة في مجال متوسط من pH، لأن

معايرة المجموعة الثالثة ليست ممكنة في هذا المجال. وأخيراً لا يمكن، في مجال الـ pH الأكثر حموضة، معايرة سوى المجموعة الأولى التي يمكن تعيينها بوجود العناصر الأخرى.

8 ـ 4 تحري نقطة النهاية: المشعرات: DETECTION OF THE END POINT: INDICATORS

يمكن قياس الـ pM كمونياً إذا توفر الكترود مناسب لذلك، مثلاً الكترود انتقائي للأيون (انظر الفصل 11)، ولكن يبقى استخدام المشعر هو الأسهل. والمشعرات التي تستخدم في المعايرات المخلبية هي ذاتها عوامل مخلبية، وهي عادة أصبغة من النمط o ـ 'o ـ دي هيدروكسي آزو. ومن المشعرات النموذجية أسود الإريوكروم T، الذي نمثله بـ H_3In لاحتواء جزيئه على ثلاثة بروتونات قابلة للتأين. ويستخدم هذا المشعر في معايرة Mg^{+2} بالـ EDTA. فيضاف مقدار ضئيل منه إلى محلول العينة وهو يشكل معقداً أحمر مع جزء من Mg^{+2}، أما لون المشعر غير المتعقد فأزرق.



الشكل 8 ـ 4 قيم الـ pH الأصغرية اللازمة لمعايرة مجدية لمختلف أيونات المعادن بالـ EDTA

وحالما يتعاير جميع الموجود من Mg^{+2} يزيح الـ EDTA المشعر من المغنزيوم مسبباً تغيراً في اللون من الأحمر إلى الأزرق:

$$MgIn^{-} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + HIn^{2-} + H^{+} \qquad (15-8)$$

(أحمر) (عديم اللون) (عديم اللون) (أزرق)

ويحصل هذا في مجال متسع من pMg، وكلما كان المشعر أكثر تمديداً كان تحول لونه أكثر وضوحاً، شريطة أن يعطي لوناً مقبولاً في المجال المستخدم.

وينبغي بالطبع أن يكون معقد المعدن – المشعر أقل ثباتاً من معقد المعدن – EDTA كي يتمكن هذا من إزاحة المشعر من المعدن. ولكنه لا يجب أن يكون شديد الضعف لئلا يبدأ الـ EDTA بإزاحته فور تشكله في بدء المعايرة مما يتسبب بإعطاء نقطة نهاية منتشرة. وعموماً يكفي أن يكون معقد المعدن – المشعر أقل ثباتاً بعشر إلى مئة مرة من معقد المعدن – EDTA.

ويصعب التمييز بين الكالسيوم والمغنيزيوم في المعايرة بالـ EDTA بسبب تقارب قيمتي ثابت تشكل معقديهما مع هذا المركب المخلبي، ولا يفيد في ذلك تعديل الـ pH (انظر الشكل 8 ـ 4)، لذلك تجري معايرتهما سوية, مع استعمال نقطة نهاية مشعر أسود الإيريوكروم T كما سلف. وتستخدم هذه المعايرة عادة لتعيين "القساوة الكلية" للماء (Ca^{++} مع Mg^{++}) (انظر التجربة 10). ولا يمكن استخدام المشعر أسود الإيريوكروم T في المعايرة المباشرة لأيون الكالسيوم لوحده بالـ EDTA، بسبب المعقد الضعيف الذي يشكله مع الكالسيوم، مما لا يسمح بإعطاء نقطة نهاية معايرة حادة. لذلك يضاف دوماً مقدار ضئيل معلوم من Mg^{++} إلى محلول Ca^{++}، وتنتهي المعايرة بنقطة النهاية السالفة حالما يتعاير جميع Ca^{++} ومقدار ضئيل من Mg^{++} الحر. (يتعاير Ca^{++} في البدء لأن معقده مع EDTA أكثر ثباتاً). ويطبق تصحيح من أجل مقدار الـ EDTA المستهلك في معايرة Mg^{+2}، بإجراء معايرة "شاهد" على الكمية نفسها من Mg^{+2} المضافة إلى المحلول الموقي.

يعبر عن قساوة الماء بـ ppm من $CaCO_3$، وهي تمثل مجموع الكالسيوم والمغنيزيوم.

ومن الأنسب، عوضاً عن ذلك، إضافة 2 مل من محلول المعقد Mg-EDTA ذي التركيز 0.005M بدلاً من $MgCl_2$. ويحضر هذا بمزج حجمين متساويين من كل من $MgCl_2$ (0.01M) وEDTA (0.01 M)، ثم تعدل النسبة بالتنقيط حتى ينقلب جزء من الكاشف إلى لون بنفسجي كامد لدى معاملته بمحلول موقي ذي pH=10 مع مشعر أسود الإيريوكروم T. وعندما يتحقق هذا تكفي إضافة نقطة واحدة من محلول الـ EDTA (0.01M) لتحويل لون المحلول إلى أزرق بينما تؤدي إضافة نقطة واحدة من محلول $MgCl_2$ (0.01M) إلى تحويل لونه إلى أحمر.

وعند إضافة Mg-EDTA إلى العينة فسوف يقوم Ca^{2+} في العينة بإزاحة EDTA من Mg^{2+} (وذلك لأن معقد Ca-EDTA أكثر ثباتاً) ويصبح Mg^{2+} حراً للتفاعل مع المشعر. وفي نهاية المعايرة يزيح مقدار مكافيء من الـ EDTA المشعر من Mg^{2+}، مسبباً تغير اللون، دون الحاجة إلى التصحيح من أجل المضاف من Mg-EDTA. تستخدم هذه الطريقة في التجربة 10.

وفي طريقة بديلة، يضاف مقدار ضئيل من Mg^{2+} إلى محلول الـ EDTA، فيتفاعل مباشرة معه ويشكل MgY^{2-} مع بقاء مقدار جد زهيد من Mg^{2+} الحر المتوازن معه الذي يؤدي إلى انقاص التركيز المولي للـ EDTA. وهكذا يجري تعيير محلول الـ EDTA بعد إضافة Mg^{2+} إليه بمعايرة محلول معاير رئيسي من كربونات الكالسيوم (المنحلة في HCl وذات pH مضبوط). فعند إضافة الكاشف إلى محلول الكالسيوم يكون اللون أحمر خفيفاً، ولكنه يتعقد مع المغنيزيوم حالما تبدأ المعايرة وينقلب لونه إلى أحمر نبيذي. ويتغير لونه إلى الأزرق عند نقطة النهاية،وذلك عندما ينفلت المشعر من المنغنزيوم. وليس هناك حاجة لإجراء تصحيح من أجل المغنيزيوم المضاف لأن ذلك يؤخذ بعين الاعتبار أثناء التعيير. كذلك لا ينبغي استخدام هذا المحلول في معايرة أي من المعادن سوى الكالسيوم.

يمكن تحضير الـ EDTA العالي النقاء من $Na_2H_2Y\ .\ 2H_2O$ بالتجفيف في الدرجة 80°C لمدة ساعتين. مع بقاء ماء التبلور على حاله.

تنجز معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم بالـ EDTA عند pH = 10 مع محلول موقٍ مكون من النشادر ــ كلور النشادر. وينبغي أن لا يكون الـ pH عالياً كثيراً لئلا تترسب ماءات المعدن مما يجعل التفاعل مع الـ EDTA يسير ببطء شديد. ويمكن في واقع الأمر معايرة الكالسيوم بوجود المغنيزيوم برفع الـ pH إلى 12 بالقلويات القوية، إذ يترسب $Mg(OH)_2$ ويفلت من المعايرة.

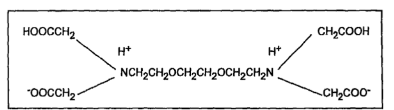
بما أن أسود الايريوكروم -T والمشعرات الأخرى ليست سوى حموض ضعيفة لذا يعتمد لونها على الـ pH، لأن لأشكال المشعر المتأينة المختلفة ألواناً مختلفة. فمع أسود الايريوكروم -T، يكون الشكل H_2In^- أحمر ($pH < 6$)، أما HIn^{2-} فأزرق (pH 6 إلى 12) و In^{3-} فبرتقالي أصفر ($pH > 12$)، مما يعني أن المشعرات لا تستعمل إلا ضمن مجالات pH محددة. أضف إلى ذلك أن الـ pH يؤثر في ثبات كل من المعقد المتشكل بين المشعر وأيون المعدن وبين الـ EDTA وأيون المعدن.

ولا تفيد المشعرات في المعايرات سوى في المعادن التي تشكل معقداً أكثر ثباتاً مع العامل المعاير (EDTA) منها مع المشعر لدى الـ pH المعطى. ورغم أن هذا يبدو لأول وهلة أمراً معقداً، فقد حدد لحسن الحظ العديد من المشعرات الملائمة لكثير من المعايرات مع عدة عوامل مخلبية مختلفة.

يتفوق مشعر الكالماغيت على أسود الايريوكروم -T في إعطائه نقطة نهاية أفضل في معايرة الكالسيوم والمغنيزيوم بالـ EDTA. كما أنه ذو عمر تخزيني أطول. ويفيد مشعر الكزايلنول البرتقالي في معايرة أيونات المعادن التي تشكل معقدات شديدة الثبات مع الـ EDTA وتنجز معايرتها لدى pH = 1.5 إلى 3. ومن الأمثلة على ذلك المعايرة المباشرة للثوريوم (IV) والبزموت (III) والتعيين غير المباشر لكل من الزركونيوم (IV) والحديد (III) بالمعايرة الرجعية بأحد المعدنين السابقين. وهناك العديد من المشعرات الأخرى في المعايرات بالـ EDTA، ويعطي المرجع 6 في نهاية الفصل أمثلة عدة عن المعايرات التي من هذا النوع وينصح بالرجوع إليها لمزيد من التفصيلات الدقيقة عن الإجراءات المتبعة من أجل مختلف المعادن.

ومن بين العديد من عوامل المعايرات التعقيدية المفيدة المثال البارز المسمى اثيلين غليكول بيس (β – أمينو اثيل اثير -N,N,N',N'- أستيك أسيد (EGTA)، وهو قرين اثيري للـ EDTA يستطيع معايرة الكالسيوم انتقائياً بوجود المغنيزيوم.

EGTA يسمح بمعايرة Ca بوجود المغنيزيوم .



وتتصف عوامل التعقيد ذات الوصلات الاثيرية بميلها القوي إلى تعقيد المعادن القلوية الترابية الأثقل من المغنيزيوم . وفي حين يساوي $\log K_f$ لمعقد الكالسيوم ـ EGTA 11 لا يزيد $\log K_f$ لمعقد المغنيزيوم - EGTA عن 5.2 انظر المرجعين 4 و 6 بشأن العوامل المعقدة الأخرى.

وباستثناء المعادن القلوية ، يمكن تعيين جميع المعادن الأخرى تقريباً بصحة ودقة كبيرتين بالمعايرات المخلبية. وتتصف هذه الطرق بأنها أكثر سرعة وملاءمة من طرق الترسيب التي بدأت تخلي الساحة لها إلى درجة كبيرة باستثناء حالات قليلة تتطلب دقة أعظم من التي توفرها هذه الطرق.

وتقتصر المعايرات التعقيدية في المختبر السريري على المواد ذات التراكيز العالية، إذ يجري التحول إلى هذه الطرق لأن المعايرات الحجمية ذات حساسية غير كافية. وأكثر هذا النوع من المعايرات أهمية هو تعيين الكالسيوم في الدم (انظر

المرجع 8). ويُلجأ أيضاً لاستعمال الـ EDTA في معالجة التسمم بالمعادن الثقيلة، كما في حالات الأطفال الذين يتناولون مواد دهان تحتوي على الرصاص. ويوصف معقد الكالسيوم (على شكل Na_2CaY) لمنع تعقيد وإزالة الكالسيوم من العظام. ونظراً لأن المعادن الثقيلة، كالرصاص، تشكل مع الـ EDTA معقدات أكثر ثباتاً من الكالسيوم فهي ستزيح الكالسيوم من معقده مع الـ EDTA. ويطرح الرصاص المتمخلب عن طريق الكليتين.

ويحتوي الملحق على جدول بثوابت تشكل بعض متمخلبات الـ EDTA.

8 ـ 5 الاستخدامات الأخرى للمعقدات: Other Uses of Complexes

يمكن للكيميائي التحليلي استغلال تشكل المعقدات بطرق أخرى غير المعايرات. فبواسطة الاستخلاص بالمذيب، يمكن بعد تشكيل معقدات أيونات المعادن المخلبية، استخلاصها بمذيب غير قابل للامتزاج مع الماء (الفصل 16). ويعد العامل دي ثيزون، وهو عامل تعقيد مع أيونات المعادن، مفيداً في عمليات الاستخلاص. وبما أن أغلب المعقدات المخلبية شديدة التلّون، فيمكن استغلال تشكلها في تعيين أيونات المعادن بالقياس الطيفي. (الفصل 14). وتتشكل أيضاً المعقدات المتفلورة، ويمكن حتى ان تتشكل المتمخلبات المعدنية القابلة للترسيب، ومعقد النيكل مع دي مثل غليوكسيم الراسب مثال عليها مستخدم في تحاليل الترسيب. وهناك عدة مركبات متمخلبة معدنية راسبة في الجدول (5 ـ 2). وقد تؤثر توازنات المعقدات في الفصل بطرق الفصل الكروتوغرافية. وقد ورد ذكر استعمال العوامل المعقدة كعوامل حجب لمنع تفاعلات التداخل، كاستعمال الـ EDTA في تعقيد أيون النحاس ومنع تفاعله مع الأوكسين، العامل المخلبي المستخدم لتعقيد الفاناديوم واستخلاصه لوحده دون النحاس بطريقة الاستخلاص بالمذيب.

> **تستخدم المخلبيات في معايرات الترسيب والقياسات الطيفية وقياسات التفلور والاستخلاص بالمذيب والكروماتوغرافيا.**

يجب عدم إغفال حقيقة أن جميع تفاعلات التعقيد هذه تعتمد على الـ pH، وتحتاج لذلك إلى مراقبة قيمة الـ pH وتعديلها (بالمحاليل الموقية)، وذلك لتهيئة أفضل الشروط للتفاعل المطلوب أو جعل التفاعلات الجانبية تجري بقدر أصغري.

8 ـ 6 كسر الأنواع المتفككة في المعقدات المتعددة اللواقط: قيم β:

Fraction of Dissociating Species in Polyligand Complexes: β Values

تخضع المعقدات، مثلاً $Ag(NH_3)_2^+$، إلى تفكك متعاقب، مثلها في ذلك مثل الحموض المتعددة الوظيفة. ويظل حساب التراكيز التوازنية للأنواع المعقدة المختلفة صعباً طالما لا توجد زيادة من اللاقطة، إذ يجب حينئذٍ استعمال طريقة التكرار والمراجعة في الحساب (Iteration). أما في حالة وجود زيادة من اللاقطة فلا تختلف الحسابات التوازنية عنها في حسابات التراكيز التوازنية لمختلف الأنواع للحمض المتعدد الوظيفة لدى تركيز محدد من أيون الهيدروجين. انظر الفصل 6، والمعادلات 6 ـ 36 إلى 6 ـ 75. لنأخذ كمثال حساب التركيز التوازني لمختلف الأنواع في المعادلتين 8 ـ 1 و 8 ـ 2 لدى تركيز محدد من النشادر. تعرف كسور مختلف الأنواع كتالي:

$$\beta_0 = \frac{[Ag^+]}{C_{Ag}}, \quad \beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{C_{Ag}}$$

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{C_{Ag}}, \qquad \beta_0 + \beta_1 + \beta_2 = 1$$

حيث C_{Ag} هو تركيز أيون الفضة الكلي بمختلف أشكاله. و β المستعملة هنا تمثل الكسور المختلفة للمعقدات، لتميزها عن α المستعملة لتمثيل كسور الأنواع الحمضية. وتستخدم β أحياناً للدلالة على ثوابت التوازن المتعاقبة، لذا ينبغي عدم الخلط بينها وبين β بمعناها هنا. ويدل الدليل السفلي على عدد اللواقط المرتبطة مع أيون المعدن. ويعطى تركيز أنواع الفضة الكلي بالمعادلة:

$$C_{Ag} = \left[Ag(NH_3)_2^+\right] + \left[Ag(NH_3)^+\right] + \left[Ag^+\right] \qquad (16-8)$$

فإذا رغبنا في حساب β_0 كسر Ag^+، فيمكن تعويض صيغتي ثابت التوازن في المعادلتين 8 ـ 1 و 8 ـ 2 في المعادلة 8 ـ 16 لنحصل على معادلة لا تضم سوى $[Ag^+]$. فمن المعادلة 8 ـ 1:

$$Ag(NH_3)^+ = K_{f1}[Ag^+][NH_3] \qquad (17-8)$$

ومن المعادلتين 8 ـ 2 و 8 ـ 17:

$$\left[Ag(NH_3)_2^+\right] = K_{f2}\left[Ag(NH_3)^+\right]\left[NH_3\right] = K_{f1}K_{f2}\left[Ag^+\right]\left[NH_3\right]^2 \qquad (18-8)$$

نعوض المعادلتين 8 ـ 17 و 8 ـ 18 في المعادلة 8 ـ 16:

$$C_{Ag} = K_{f1}K_{f2}[Ag^+][NH_3]^2 + K_{f1}[Ag^+][NH_3] + [Ag^+] \qquad (19-8)$$

وبالتبديل في مخرج الكسر الذي يعطي β_0 ينتج

استخدم هذه المعادلة لحساب كسر Ag^+ في المحلول.

$$\beta_0 = \frac{1}{K_{f1}K_{f2}\left[NH_3\right]^2 + K_{f1}\left[NH_3\right] + 1} \qquad (20-8)$$

يمكن بالتبديل من المعادلتين 8 ـ 1 و 8 ـ 2 الوصول إلى معادلات مماثلة من أجل قيم β الأخرى، وذلك إما بدلالة $[Ag(NH_3)^+]$ من أجل β_1 أو $[Ag(NH_3)_2^+]$ من أجل β_2. أو، بما أن لدينا صيغة مخرجي الكسرين لكل من β_1 و β_2 جاهزة، فيمكن تعويض 8 ـ17 و 8 ـ 18 في صورتي β_1 و β_2 على التوالي، وتكون النتيجة:

$$\beta_1 = \frac{K_{f1}\left[NH_3\right]}{K_{f1}K_{f2}\left[NH_3\right]^2 + K_{f1}\left[NH_3\right] + 1} \qquad (21-8)$$

$$\beta_2 = \frac{K_{f1}K_{f2}\left[NH_3\right]^2}{K_{f1}K_{f2}\left[NH_3\right]^2 + K_{f1}\left[NH_3\right] + 1} \qquad (22-8)$$

يمكن مقارنة هذه المعادلات مع المعادلات 6 ـ 72 حتى 6 ـ 75 في الفصل 6 من أجل قيم α. وهي مختلفة بعض الشيء في الصيغة لأن التوزانات مكتوبة على شكل ترابط لا تفكك، أما إذا استخدمت ثوابت التفكك عوضاً عن ثوابت التشكل فسوف يتماثل النوعان من المعادلات، وذلك من أجل حمض ثنائي الوظيفة، باستثناء أن $[NH_3]$ يستبدل بـ $[H^+]$ و K_d بـ K_a مع عكس ترتيب توالي β عما هو عليه في α ($\beta_0 \Leftrightarrow \alpha_2$) لأنهما معرفتان وفق ترتيب متعاكس.

مثال (8 ـ 5): احسب التراكيز التوازنية لمختلف أنواع أيون الفضة من أجل محلول من الفضة (1) تركيزه 0.01 M في محلول NH_3 تركيزه 0.10 M

<u>الحل</u>

من المعادلات 8 ـ 20 إلى 8 ـ 22

$$\beta_0 = \frac{1}{(2.5 \times 10^3)(1.0 \times 10^4)(0.10)^2 + (2.5 \times 10^3)(0.10) + 1} = 4.0 \times 10^{-6}$$

وبالمثل

$$\beta_1 = 1.0 \times 10^{-3}, \ \beta_2 = 1.0$$

$$[Ag^+] = C_{Ag}\beta_0 = (0.01)(4.0 \times 10^{-6}) = 4.0 \times 10^{-8} \ M$$

$$[Ag(NH_3)^+] = C_{Ag}\beta_1 = (0.010)(1.0 \times 10^{-3}) = 1.0 \times 10^{-5} \ M$$

$$[Ag(NH_3)_2^+] = C_{Ag}\beta_2 = (0.01)(1.0) = 0.010 \ M$$

توجد الفضة عملياً، على شكل المعقد ثنائي الأمين في محلول 0.10 M من النشادر.

لقد أهملنا في الحساب السابق أي استهلاك للنشادر نتيجة لتشكيل المعقدات. وكتقريب أولي، نرى أن مقدار ما يستهلك منه يبلغ 20 ٪. وفي إعادة حساب قيم β في 0.08 M من النشادر، تبقى قيمة β_2 مساوية الواحد ويبقى معظم الفضة على شكل $Ag(NH_3)_2^+$. ولكن القيم النسبية لكل من β_0 و β_1 ستتغير بإعادة الحساب. وتسمى طريقة الحساب هذه طريقة التكرار والمراجعة، أو طريقة التقريبات المتتالية، وهي الطريقة الشائعة الاستعمال في أي حساب توازن، حيث نلجأ لاستعمال الفرضيات المؤدية إلى تبسيط الحسابات بما في ذلك توازن حمض ـ أساس التي يفترض فيها أن مقدار الحمض المتفكك مهمل بالمقارنة مع التركيز الابتدائي (انظر الفصل 4). وتكفي في العادة خطوتان أو ثلاث خطوات حسابية تكرارية.

يجري حساب تكراري للتصحيح من أجل المستهلك من NH_3 في تشكيل المعقد.

الأسئلـة:

1 ـ ميز بين العامل المعقّد والعامل المخلبي.

2 ـ اشرح مبادىء مشعرات المعايرة المخلبية.

3 ـ لماذا تضاف كمية ضئيلة من ملح المغنزيوم إلى محلول الـ EDTA المستخدم في معايرة الكالسيوم مع مشعرأسود الايريوكرومT ؟

المسائل:

حسابات توازن المعقد (K_f):

4 ـ يشكل أيون الكالسيوم معقد 1:1ضعيف مع أيون النترات ذا ثابت تشكل يساوي 2.0. احسب تركيز الكالسيوم التوازني وتركيز $Ca(NO_3)^+$ في محلول محضر بمزج 10 مل من كل من محلول $CaCl_2$ تركيزه 0.010M و $NaNO_3$ تركيزه 2,0M. أهمل تأثير الأيونات المتباينة.

5 ـ يبلغ ثابت تشكل معقد الفضة ـ اتيلين دي أمين $Ag(NH_2CH_2CH_2NH_2)^+$، $5x10^4$. احسب تركيز Ag^+ المتوازن مع محلول 0.10M من المعقد. (افرض عدم وجود معقدات).

6 ـ ما هو تركيز Ag^+ في المسألة 5 إذا احتوى المحلول أيضاً على 0.10M من الإتيلين دي أمين $NH_2CH_2CH_2NH_2$؟

7 - يشكل أيون الفضة مع أيون التيوسلفات معقدين متعاقبين ثابتا توازنهما $K_{f1} = 6.6 \times 10^8$ و $K_{f2} = 4.4 \times 10^4$. احسب التراكيز التوازنية لجميع أنواع الفضة الموجودة في محلول من $AgNO_3$ تركيزه 0.010M مع $Na_2S_2O_3$ تركيزه 1.00M. أهمل تأثير الأيونات المتباينة.

ثوابت التشكل الشرطية:

8 - يبلغ ثابت تشكل المعقد المتمخلب رصاص - EDTA (PbY^{2-}) 1.10×10^{18}. احسب ثابت التشكل الشرطي (a) لدى $pH = 3$ ثم (b) لدى $pH = 10$.

9 - احسب باستعمال ثابتي التشكل الشرطيين في المسألة السابقة، pPb $(-\log [Pb^{2+}])$ لمحلول حجمه 50 مل من Pb^{2+} تركيزه 0.0250M. (a) لدى $pH = 3$. ثم (b) لدى $pH = 10$، وذلك بعد إضافة (1) 0 مل، ثم (2) 50 مل، ثم (3) 125 مل، ثم (4) 200 مل من محلول الـ EDTA ذي التركيز 0.0100M.

10 - حسب ثابت التشكل الشرطي لمركب الكالسيوم - EDTA المتمخلب لدى $pH = 10$ في المثال 8 ـــ 4 فوجد مساوياً 1.8×10^{10}. احسب قيمة ثابت التشكل الشرطي هذا لدى $pH = 3$. قارن مع ذلك المحسوب من أجل الرصاص لدى $pH = 3$ في المسألة 8. هل يمكن أن يعاير الرصاص بالـ EDTA لدى $pH = 3$ بوجود الكالسيوم؟

المحاليل المعيارية:

11 - احسب وزن $Na_2H_2Y.2H_2O$ اللازم لتحضير 500.0 مل من الـ EDTA بتركيز 0.05000M.

12 - يعير محلول من الـ EDTA بـ $CaCO_3$ العالي النقاء وذلك بحل مقدار 0.3982 غرام منه في حمض كلور الماء ثم تعديل الـ pH إلى 10 بمحلول موقي نشادري ثم المعايرة. فإذا كان الحجم اللازم للمعايرة هو 38.26 مل، فما هو التركيز المولي الحجمي للـ EDTA؟

13 - احسب عيار محلول EDTA 0.100M مقدراً بالملغ/مل من $CaCO_3$.

14 - عايرنا مقدار 100.0 مل من عينة من الماء بمحلول EDTA تركيزه 0.01000M، فما هو عيار الـ EDTA مقدراً بقساوة الماء/مل؟

التعيينات الكمية بالقياس التعقيدي:

15 - يعين الكالسيوم في الحليب المجفف بترميد 1.50 غراماً منه ثم يعاير الكالسيوم بمحلول EDTA فيلزم منه 12.1 مل. أجري تعيير محلول الـ EDTA بمعايرة 10.0 مل من محلول التوتياء المحضر بإذابة 0.632 غراماً من معدن التوتياء في الحمض ثم التمديد إلى 1 ليتر (لزم 10.8 مل EDTA للمعايرة). احسب تركيز الكالسيوم في الحليب المجفف مقدراً بالأجزاء بالمليون.

16 - يعين الكالسيوم في المصل بالمعايرة الميكروية بالـ EDTA. عويرت عينة حجمها 100 µL بقطرتين من محلول KOH تركيزه 2M، ثم أضيف المشعر الأحمر - كال، وأجريت المعايرة بمحلول الـ EDTA ، ذي التركيز 0.00122M بواسطة سحاحة ميكروية، فلزم للمعايرة 0.203 مل من محلول الـ EDTA، ما هو مستوى الكالسيوم في المصل مقدراً بالملغ/ديسي ليتر وبالميلي مكافئ/ل؟

17 - يتشكل، في معايرة أيون السيانيد بطريقة ليبغ، معقد ذواب، ويتشكل سيانيد الفضة الصلب عند نقطة التكافؤ دليلاً على انتهاء المعايرة:

(المعايرة) $2CN^{-} + Ag^{+} \rightarrow Ag(CN)_2^{-}$

(نقطة النهاية) $Ag(CN)_2^{-} + Ag^{+} \rightarrow Ag\left[Ag\ (CN)_2\right]$

جرت معايرة 0.4723 غرام من KCN بمحلول من $AgNO_3$ تركيزه 0.1025M فلزم 34.95 مل. ما نسبة نقاوة KCN المئوية؟

18 - يعيّن النحاس في مياه البحر المالحة بجوار مصرف محطة معالجة مياه المجاري بفصله ثم تركيزه أولاً باستخلاص معقده المتمخلب مع ثنائي الثيازون في $pH = 3$ بالمذيب كلور المثيلين ثم تبخير المذيب وترميد المركب المتمخلب لتخريب الجزء العضوي. يعاير بعد ذلك النحاس بالـ EDTA. تؤخذ ثلاثة أجزاء من العينة حجم كل منها 1 ليتر، ويستخلص كل منها بمقدار 25 مل من كلور المثيلين ثم تجمع ثلاثتها في حوجلة مدرجة سعة 100 مل وتمدد إلى الحجم المذكور. يبخر منها 50 مل ويرمد ثم يعاير. فإذا كان عيار الـ EDTA من $CaCO_3$ هو 2.69 ملغ/مل ولزم مقدار 2.67 مل لمعايرة النحاس، فما هو تركيز النحاس في ماء البحر مقدراً بالجزء في المليون؟

19 - يعين الكلور في المصل بالمعايرة بـ $Hg(NO_3)_2$: $Hg^{2+} + 2Cl^{-} \leftrightarrow HgCl_2$. يجري تعيير $Hg(NO_3)_2$ بمعايرة 2 مل من محلول NaCl ذي التركيز 0.0108M فيلزم 1.12 مل للوصول إلى نقطة نهاية المشعر دي فنيل كاربازون. تعالج عينة من المصل حجمها 0.500 مل بـ 3.50 مل من الماء و 0.50 مل من محلول تنغستات الصوديوم 10٪ و 0.50 مل من محلول حمض الكبريت 0.33M لترسيب البروتينات. وبعد ترسيب البروتينات، ترشح العينة خلال مرشح جاف إلى حوجلة جافة. تعاير قطفة من الرشاحة حجمها 2.00 مل بمحلول $Hg(NO_3)_2$ فيلزم 1.23 مل. احسب مقدار الكلور في المصل مقدراً بالميلي مكافئ/ل.



الفصل التاسع

تفاعلات الترسيب والمعايرات

PRECIPITATION REACTIONS AND TITRATIONS

يشكل العديد من الأنيونات رواسب قليلة الذوبان مع بعض أيونات المعادن، مما يسمح بمعايرتها بمحاليل أيونات هذه المعادن، فيمكن مثلاً معايرة أيون الكلور، بأيون الفضة، وأيون السلفات بأيون الباريوم. وقد يتأثر توازن الترسيب بالـ pH أو بوجود العوامل المعقّدة. وقد يشتق أنيون الراسب من حمض ضعيف وبالتالي فهو يتحد مع البروتونات في المحلول الحمضي مؤدياً إلى ذوبان الراسب. وقد يقوم أيون المعدن، من جهة أخرى، بتعقيد لاقطة ويزيح التوازن باتجاه الذوبان. فمثلاً يقوم أيون الفضة بتعقيد النشادر ويؤدي بكلور الفضة إلى الذوبان.

نصف في هذا الفصل تأثيرات كل من الحموضة والتعقيد في توازنات الترسيب مع مناقشة معايرات الترسيب المتضمنة كلاً من نترات الفضة ونترات الباريوم مع أنواع مختلفة من المشعرات ونظرياتها. ينصح بمراجعة توازنات الترسيب الأساسية الواردة في الفصل 5.

9 ـ 1 تأثير الحموضة على ذوبان الرواسب: Effect of Acidity on Solubility of Precipitates

نبدأ كمدخل لمعايرات الترسيب بمعالجة تأثيرات توازنات التعقيد التنافسية على ذوبان الرواسب. ينصح بالعودة إلى الفصل السادس لمراجعة توازنات الحموض المتعددة الوظيفة وحسابات قيم α، أي كسور مختلف أنواع الحمض المتوازنة في pH محددة.

يتأثر ذوبان راسب ما أنيونه مشتق من حمض ضعيف فتزداد بوجود الحمض المضاف، لأن الحمض يتحد مع الأنيون المشار إليه فيزيل بذلك هذا الأنيون من المحلول. فمثلاً يقود الراسب MA، المنحل جزئياً ليعطي M^+ و A^-، إلى التوازنات التالية:

$$
\begin{array}{ccc}
MA \rightleftharpoons M^+ + & A^- & \\
& + & \\
& H^+ & C_{HA} \\
& \upharpoonleft\downharpoonright & \\
& HA &
\end{array}
$$

يمكن أن يتحد الأنيون A^- مع البروتونات فيزيد من ذوبان الرواسب. ويساوي مجموع التركيز التوازني لكل من A^- و HA التركيز الكلي C_{HA}، الذي يساوي بدوره $[M^+]$ من الراسب المنحل (إذا لم يكن أي من A^- أو M^+ موجوداً بمقدار زائد). ويمكن حساب ذوبان الراسب في حموض معينة بالتطبيق الملائم لثوابت التوازن المعنية.

لنعتبر كمثال قابلية ذوبان CaC_2O_4 بوجود حمض قوي. إن التوازنات المعنية هي:

$$\underline{CaC_2O_4} \rightleftharpoons Ca^+ + C_2O_4^{2-} \qquad K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = 2.6\times10^{-9} \qquad (1-9)$$

$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^- \qquad K_{a2} = \frac{[H^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 6.1\times10^{-5} \qquad (2-9)$$

تتنافس البروتونات وأيون الكالسيوم على أيون الحماضات.

$$HC_2O_4^- + H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4 \qquad K_{a1} = \frac{[H^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 6.5\times10^{-2} \qquad (3-9)$$

يساوي، S، ذوبان CaC_2O_4 التركيز $C_{H_2C_2O_4} = [Ca^{2+}]$، حيث $C_{H_2C_2O_4}$ تمثل تراكيز جميع أنواع الحماضات في التوازن ($[H_2C_2O_4] + [HC_2O_4^-] + [C_2O_4^{2-}] =$). يمكن أن نستبدل $\alpha_2 \, C_{H_2C_2O_4}$ بـ $[C_2O_4^{2-}]$ في علاقة K_{sp}:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}] \, C_{H_2C_2O_4} \, \alpha_2 \qquad (4-9)$$

حيث α_2 هي كسر أنواع الحماضات الموجودة بالشكل $C_2O_4^{2-}$ $\left(\alpha_2 = \frac{C_2O_4^{2-}}{C_{H_2C_2O_4}}\right)$. وباتباع الطريقة المستخدمة في الفصل 6 مع حمض الفسفور لحساب قيمة α، نجد:

$$\alpha_2 = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + K_{a1}[H^+] + K_{a1} K_{a2}} \qquad (5-9)$$

نكتب عندئذٍ:

$$\frac{K_{sp}}{\alpha_2} = K'_{sp} = [Ca^{2+}] C_{H_2C_2O_4} = S^2 \qquad (6-9)$$

حيث K'_{sp} هو ثابت جداء الذوبان الشرطي، المشابه لثابت التشكل الشرطي المذكور في الفصل 8.

لا يصح جداء الذوبان الشرطي إلا من أجل pH محدد.

مثال (9 ـ 1): احسب قابلية ذوبان CaC_2O_4 في محلول يحتوي على 0.0010M من حمض كلور الماء.

الحل:

$$\alpha_2 = \frac{(6.5\times10^{-2})(6.1\times10^{-5})}{(1.0\times10^{-3})^2 + (6.5\times10^{-2})(1.0\times10^{-3})(6.5\times10^{-2})(6.1\times10^{-5})}$$
$$= 5.7\times10^{-2}$$
$$S = \sqrt{K_{sp}/\alpha_2} = \sqrt{2.6\times10^{-9} / 5.7\times10^{-2}} = 2.1\times10^{-4} M$$

تقابل هذه النتيجة قيمة الذوبان في الماء المحسوبة بالمعادلة 9 ـ 1، والتي تساوي $5.1\times10^{-5}M$ (يعني هذا زيادة في الذوبان قدرها 400٪). يلاحظ أن كلاً من $[Ca^{2+}]$ و $C_{H_2C_2O_4}$ يساوي $2.1\times10^{-4}M$. يمكن الحصول على تراكيز أنواع الحماضات التوازنية الأخرى بضرب هذا الرقم بـ α_0 ثم بـ α_1 ثم بـ α_2 من أجل حمض الحماض في 0.0010M من H^+ وذلك للتوصل إلى $[H_2C_2O_4]$ و $[HC_2O_4^-]$ و $[C_2O_4^{2-}]$ على التوالي.

لن نقوم هنا باشتقاق α_0 و α_1، ولكن النتيجة ستكون هنا كما يلي:

$$[H_2C_2O_4] = 3.1\times10^{-6}M, \quad [HC_2O_4^-] = 2.0\times10^{-4}M, \quad [C_2O_4^{2-}] = 1.2\times10^{-5}M$$

(حاول القيام بهذه الحسابات).

تجاهلنا في الحسابات السابقة حقيقة أن بعض الحمض يستهلك بالتفاعل مع الحماضات، إذ يتفاعل خمس الحمض مع الحماضات لإعطاء $HC_2O_4^-$، أما المقدار المتفاعل لإعطاء $H_2C_2O_4$ فمهمل. إذا رغبنا في حل أكثر دقة، فما علينا إلا طرح مقدار الحمض المتفاعل، كما هو محسوب أعلاه، من تركيز الحمض الابتدائي، ثم إعادة الحساب باستخدام تركيز الحمض الجديد. وتعاد العملية حتى يصبح تغير الجواب الأخير ضمن الدقة المطلوبة. تعطي إعادة الحساب، باستخدام تركيز الحمض $0.8\ x10^{-3}M$، تركيزاً للكالسيوم مساوياً $1.9 \times 10^{-4}M$.

نظراً لأن المحلول غير موق، أجرِ حساباً تكرارياً للتصحيح من أجل البروتونات المستهلكة.

ولا بد من التأكيد أنه لدى التعامل مع التوازنات المتعددة، فإن صحة علاقة توازن ما لا تتأثر بأي شكل من الأشكال بوجود توازنات أخرى منافسة. ففي المثال السابق، تصف صيغة جداء ذوبان CaC_2O_4 العلاقة بين أيونات Ca^{+2} و $C_2O_4^{2-}$ سواء أضيف الحمض أم لم يضف. ويعني هذا أن الجداء $[C_2O_4^{2-}]\ [Ca^{+2}]$ ثابت دائماً طالما أن هنالك CaC_2O_4 صلباً. غير أن مقدار CaC_2O_4 الذي ينحل يزداد، لأن قسماً من $C_2O_4^{2-}$ يتحول في المحلول إلى $HC_2O_4^-$ و $H_2C_2O_4$.

9 - 2 طريقة موازنة الكتلة: THE MASS BALANCE APPROACH

يمكن حل مسألة التوازنات المتعددة بطريقة أخرى، باللجوء إلى الطرق النظامية الواردة في الفصل الرابع، وذلك باستعمال علاقات ثابت التوازن وعلاقات موازنة الكتلة مع علاقة موازنة الشحنة.

تناسب الطريقة النظامية حسابات التوازنات التنافسية.

مثال (9 - 2): احسب عدد المولات من MA التي تنحل في 1 ليتر من 0.10M HCl إذا كان K_{sp} لـ MA هذا يساوي $1.0\ x10^{-8}$. K_a لـ HA يساوي $1.0\ x10^{-6}$.

<u>الحل:</u>

التوازنات هي:

$$MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$$
$$A^- + H^+ \rightleftharpoons HA$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$
$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

وعلاقات التوازن هي:

$$K_{sp} = \left[M^+\right]\left[A^-\right] = 1.0x10^{-8} \qquad (1)$$

$$K_a = \frac{\left[H^+\right]\left[M^-\right]}{\left[HA\right]} = 1.0x10^{-6} \qquad (2)$$

$$K_w = \left[H^+\right]\left[OH^-\right] = 1.0x10^{-14} \qquad (3)$$

وعلاقات موازنة الكتلة هي:

$$[M^+] = [A^-] + [HA] = C_{HA} \quad (4)$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] = [HA] \quad (5)$$

$$[Cl^-] = 0.10\ M \quad (6)$$

وعلاقة موازنة الشحنة:

$$[H^+] + [M^+] = [A^-] + [Cl^-] + [OH^-] \quad (7)$$

نحصي عدد المعادلات وعدد المجاهيل:

هناك ستة مجاهيل هي: ($[H^+]$، $[OH^-]$، $[Cl^-]$، $[HA]$، $[M^+]$، $[A^-]$) وهناك ست معادلات مستقلة [يمكن الوصول إلى معادلة موازنة الشحنة بالجمع الخطي بين المعادلات (3) و(4) و(5) و(6)]. ونورد فيما يلي فرضيات لتبسيط الحساب:

(1) يكبح تأين HA في الوسط الحمضي مما يجعل $[HA] > [A^-]$، وهكذا من (4) نجد أن:

$$[M^+] = [A^-] + [HA] \approx [HA]$$

(2) تكون $[OH^-]$ في الوسط الحمضي صغيرة جداً إلى الحد الذي تهمل معه، لذلك من (5) و(6) نجد:

$$[H^+] = 0.10 + [OH^-] - [HA] \approx 0.10 - [HA]$$

عدد المعادلات يجب أن يساوي عدد المجاهيل. ضع الفرضيات اللازمة لتبسيط الحسابات.

الحساب:

نحتاج إلى حساب $[M^+]$ كي نعين عدد مولات MA المنحلة في الليتر.

من (1):

$$\left[M^+\right] = \frac{K_{sp}}{\left[A^-\right]}$$

من (2):

$$\left[A^-\right] = \frac{K_a\left[HA\right]}{\left[H^+\right]}$$

وبقسمة (8) على (9) نحصل على:

$$\left[M^+\right] = \frac{K_{sp}\left[H^+\right]}{K_a\left[HA\right]} = 1.0x10^{-2}\frac{\left[H^+\right]}{\left[HA\right]} \quad (10)$$

ومن الفرضية (1):

$$[M^+] \approx [HA]$$

ومن الفرضية (2):

$$[H+] \approx 0.10 - [HA] \approx 0.10 - [M^+]$$

$$[M^+] = \frac{(1.0x10^{-2})\ (0.10 - [M^+])}{[M^+]}$$

$$\frac{[M^+]^2}{0.1 - [M^+]} = 1.0x10^{-2}$$

وبحل هذه المعادلة نحصل على

$$[M^+] = 0.027\ M$$

وهكذا إذن ينحل في ليتر واحد، مقدار 0.027 مول من MA. يقارن هذا بمقدار 0.00010 مول في الماء.

يمكن اختبار صحة الفرضيات الموضوعة.

الاختبار:

$$[HA] \approx [M^+] = 0.027\ M \qquad (1)$$

$$[A^-] = \frac{K_{sp}}{[H^+]} = \frac{1.0x10^{-8}}{0.027} = 3.7x10^{-7}\ M$$

إن الفرضية (1) مقبولة لأن $HA \gg [A^-]$.

$$[H^+] \approx 0.10 - [M^+] = 0.073\ M \qquad (2)$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0x10^{-14}}{0.073} = 1.4x10^{-13}$$

والفرضية (2) مقبولة لأن $[HA]$ أو $[Cl^-] \gg [OH^-]$.

مثال (9 - 3): احسب ذوبان CaC_2O_4 في محلول من حمض كلور الماء تركيزه 0.0010M باستخدام الطريقة المنهجية.

الحل:

التوازنات هي:

$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-}$$

$$C_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HC_2O_4^-$$

$$HC_2O_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons H_2C_2O_4$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

علاقات ثابت التوازن هي:

$$K_{sp} = [Ca^{2+}]\,[C_2O_4^{2-}] = 2.6x10^{-9} \qquad (1)$$

$$K_{a1} = \frac{[H^+]\,[HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = 6.5x10^{-2} \qquad (2)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+]\,[C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = 6.1x10^{-5} \qquad (3)$$

$$K_w = [H^+]\,[OH^-] = 1.00x10^{-14} \qquad (4)$$

علاقات موازنة الكتلة هي:

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = c_{H_2C_2O_4} \qquad (5)$$

$$[H^+] = [Cl^-] + [OH^-] - [HC_2O_4^-] - [H_2C_2O_4] \qquad (6)$$

$$[Cl^-] = 0.0010\ M \qquad (7)$$

علاقة موازنة الشحنة:

$$[H^+] + [Ca^{2+}] = 2[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [Cl^-] + [OH^-] \qquad (8)$$

هناك سبعة مجاهيل ($[H^+]$، $[OH^-]$، $[Cl^-]$، $[Ca^{2+}]$، $[C_2O_4^{2-}]$، $[HC_2O_4^-]$، $[H_2C_2O_4]$)، وسبع معادلات مستقلة.

فرضيات لتبسيط الحساب:

(1) K_{a1} كبير نسبياً، بينما K_{a2} صغير، لذلك نفترض أن $[HC_2O_4^-] \gg [H_2C_2O_4]$، $[C_2O_4^{2-}]$.

(2) $[OH^-]$ في المحلول الحمضي صغير جداً يمكن إهماله، لذلك من (6) و(7):

$$[H^+] = 0.0010 + [OH^-] - [HC_2O_4^-] - [H_2C_2O_4] \approx 0.0010 - [HC_2O_4^-] \qquad (9)$$

نحتاج لحساب $[Ca^{2+}]$ إلى معرفة عدد مولات CaC_2O_4 المنحلة في الليتر.

من (1)

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[C_2O_4^{2-}]} \qquad (10)$$

من (2)

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{K_{a2}[HC_2O_4^-]}{[H^+]} \qquad (11)$$

ومنه

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}[H^+]}{K_{a2}[HC_2O_4^-]} \qquad (12)$$

من الفرضية (1):

$$[Ca^{2+}] = [HC_2O_4^-] \qquad (13)$$

من الفرضية (2):

$$[H^+] \approx 0.0010 - [HC_2O_4^-] \approx 0.0010 - [Ca^{2+}] \qquad (14)$$

وبتعويض (13) و(14) في (12):

$$[Ca^{2+}] = \frac{K_{sp}(0.0010 - [Ca^{2+}])}{K_{a2}[Ca^{2+}]} = \frac{(2.6\times10^{-9})\ (0.0010 - [Ca^{2+}])}{(6.1\times10^{-5})\ [Ca^{2+}]}$$

$$[Ca^{2+}] = \frac{(4.6\times10^{-5})\ (0.0010 - [Ca^{2+}])}{[Ca^{2+}]}$$

يعطي حل هذه المعادلة من الدرجة الثانية الجواب $[Ca^{2+}] = 1.9 \times 10^{-4}$ M. وهو الجواب ذاته الذي حصلنا عليه في المثال 9 ـ 1 باستخدام طريقة ثابت جداء الذوبان الشرطي بعد التصحيح من أجل H^+ المستهلك. وقد أجرينا في المثال الحالي أيضاً التصحيح من أجل H^+ المستهلك. يلاحظ أننا في المثال 9 ـ 1 حسبنا $HC_2O_4^-$ على أنها 95٪ من قيمة $[Ca^{2+}]$، لذلك فالافتراض (1) مقبول.

الجواب هو نفسه في المثال *9 - 1* باستخدام K'_{sp}.

9 ـ 3 تأثير التعقيد على الذوبان: Effect of Complexation on Solubility

تدخل العوامل المعقدة في تنافس على أيون المعدن في الراسب، مثلها مثل الحموض التي تتنافس على الأنيون. فمثلاً يكون للراسب MA الذي يعطي بالتفكك M^+ وA^-، والذي يتعقد المعدن فيه مع اللاقطة L، التوازنات التالية:

$$\left.\begin{array}{c} MA \rightleftharpoons M^{+} \\ + \\ L \\ \upharpoonleft\downharpoonright \\ ML^{+} \end{array}\right\} C_M \quad + A^{-}$$

ويساوي مجموع $[M^+]$ و $[ML^+]$ التركيز C_M في وضع التوازن، والذي يساوي $[A^-]$. تجرى الحسابات هنا بالطريقة ذاتها التي أجريت في حالة تأثيرات الحموض على قابلية الذوبان.

لنعالج قابلية ذوبان AgBr بوجود NH_3. التوازنات هي:

$$\underline{AgBr} \rightleftharpoons Ag^{+} + Br^{-} \qquad (7-9)$$

$$Ag^{+} + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)^{+} \qquad (8-9)$$

$$Ag(NH_3)^{+} + NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^{+} \qquad (9-9)$$

يساوي ذوبان AgBr، الذي نرمز له بـ s، $C_{Ag} = [Br^-]$، حيث C_{Ag} تمثل التراكيز التوازنية لجميع أنواع الفضة التوازنية. $\left(\left[Ag(NH_3)_2\right]^{+} + \left[Ag(NH_3)^{+}\right] + \left[Ag^{+}\right]\right)$. يمكن استبدال $C_{Ag}\beta_0$ بـ $[Ag^+]$ في علاقة K_{sp}، حيث β_0 كسر أنواع الفضة الموجودة على شكل Ag^+ المعادلة (8 - 20):

$$K_{sp} = [Ag^{+}][Br^{-}] = C_{Ag}\beta_0 [Br^{-}] = 4 \times 10^{-13} \qquad (10-9)$$

عندئذٍ:

$$\boxed{\frac{K_{sp}}{\beta_0} = K'_{sp} = C_{Ag}[Br^{-}] = s^2} \qquad (11-9)$$

حيث K'_{sp} هو جداء الذوبان الشرطي، الذي تعتمد قيمته على تركيز النشادر.

لا تصح قيمة K'_{sp} إلا من أجل تركيز NH_3 محدد.

مثال (9 - 4): احسب ذوبان بروم الفضة المولي في محلول من 0.10M من النشادر.

الحل:

من المثال 8 ـ 5، قيمة β_0 من أجل محلول NH_3 0.10M، تساوي 4.0×10^{-6}:

$$s = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\beta_0}} = \sqrt{4\times10^{-13} / 4.0\times10^{-6}} = 3.2\times10^{-4} M$$

بالمقارنة مع الذوبان في الماء الذي يساوي $6 \times 10^{-7} M$، يتبين أن قابلية الذوبان هنا أكبر بـ 530 مرة. تجدر الملاحظة أن كلاً من $[Br^-]$ و C_{Ag} يساوي $3.2 \times 10^{-4} M$. يمكن الحصول على تراكيز أنواع الفضة الأخرى المتوازنة بضرب هذا الرقم بـ β_0 ثم بـ β_1 ثم بـ β_2 في تركيز 0.10M من NH_3 للحصول على $[Ag^+]$ و $[Ag(NH_3)]^+$ و $[Ag(NH_3)_2^+]$ على التوالي. نأخذ قيم β من المثال 8 ـ 5 فتكون النتائج كالتالي: $[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-9} M$، $[Ag(NH_3)^+] = 3.2 \times 10^{-7} M$، و $[Ag(NH_3)_2]^+ = 3.2 \times 10^{-4} M$. يلاحظ أن معظم الفضة المنحلة تكون بالشكل $Ag(NH_3)_2^+$.

أهملنا مقدار النشادر المستهلك في التفاعل مع الفضة، وتظهر نتيجة الحساب منطقية ذلك إذ لا يستهلك من 0.10M من NH_3 سوى 6×10^{-4} في تشكيل $Ag(NH_3)_2^+$، وأقل من ذلك بكثير في تشكيل $Ag(NH_3)^+$. أما لو كان مقدار النشادر المستهلك لا يستهان به، لكان من الضروري اللجوء إلى طريقة الحساب التكراري للحصول على جواب أكثر دقة، وذلك بطرح مقدار النشادر المستهلك من التركيز الابتدائي، ثم استخدام التركيز الجديد لحساب كل من β الجديدة وقيمة الذوبان الجديدة.

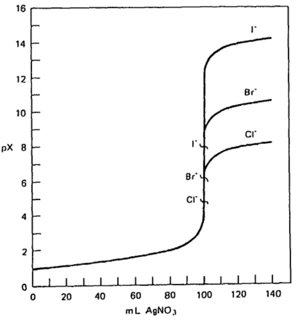
تأكد من أن تركيز النشادر التوازني المفترض صحيح.

9 ـ 4 معايرات الترسيب: Precipitation Titrations

تفيد المعايرات باستخدام المركبات المرسِّبة في تعيين بعض العينات المجهولة، طالما أن التوازنات سريعة وأن بمتناول يدنا طريقة لتعيين نقطة النهاية. وتفيد معالجة منحنيات المعايرة في تفهم كل من اختيار المشعر والدقة (precision) ومعايرة المزائج.

منحنيات المعايرة: Tritation Curves

لندرس معايرة Cl^- بمحلول معياري من $AgNO_3$. يحضر منحني المعايرة برسم pCl، (-log [Cl⁻]) بدلالة حجم محلول $AgNO_3$، بطريقة مشابهة للتي استعملت في معايرات حمض أساس. ويوضح الشكل 9 ـ 1 منحني معايرة نموذجي. وتدل pX على اللوغاريتم السالب لتركيز الهالوجين. ففي بدء المعايرة لدينا 0.1M من Cl^- ولذلك تكون pCl=1. ومع تقدم المعايرة، يزول من المحلول جزء من Cl^- على شكل AgCl. وتتعين قيمة pCl بالمتبقي من Cl^-، إذ أن إسهام Cl^- الناجم عن تفكك الراسب مهمل، إلا بجوار نقطة التكافؤ. وننتهي في نقطة التكافؤ بمحلول مشبع من AgCl ويكون pCl=5 $[Cl] = \sqrt{K_{sp}} = 10^{-5}M$ (انظر الفصل 5). أما بعد نقطة التكافؤ، فتوجد زيادة من Ag^+، ويتعين تركيز Cl^- من تركيز Ag^+ و K_{sp} كما في المثال 5 ـ 7 في الفصل 5.



الشكل 9 ـ 1 منحنيات المعايرة لمحاليل حجم كل منها 100 مل من 0.10 M من الكلور والبروم واليود بنترات الفضة ذات تركيز 0.10 M

وكلما كانت K_{sp} أصغر كان الانقطاع لدى نقطة التكافؤ أكبر. ويتوضح ذلك بمقارنة منحنيات معايرة كل من Cl^- وBr^- و I^- بدلالة Ag^+ في الشكل 9 ـ 1.

تبلغ قيم K_{sp} لكل من AgCl و AgBr و AgI كالتالي: $1x10^{-10}$ و$4x10^{-13}$ و $1x10^{-16}$ على التوالي. تتساوى تراكيز كل من الأنيونات الثلاثة في بدء المعايرة، لتبقى تراكيزها متساوية مع الاقتراب من نقطة التكافؤ، لأن الجزء الذي ينزع من المحلول هو نفسه للأنيونات الثلاث. ويكون $[X^-]$، في نقطة التكافؤ، أصغر من أجل K_{sp} الأصغر، وبالتالي pX أكبر من أجل محلول مشبع بالملح. أما بعد نقطة التكافؤ فتكون $[X^-]$ أصغر من أجل K_{sp} الأصغر، ويحصل كذلك على قفزة كبيرة في الـ pX. وهكذا يكون المفعول الكلي انقطاعاً أكبر في الـ pX عند نقطة التكافؤ عندما يكون المركب أقل ذوباناً.

أما إذا أجريت معايرة الكلور بالاتجاه المعاكس، أي أن تعاير Ag^+ بـ Cl^-، فسوف يكون منحني المعايرة عكس المبين في 9 ـ 1، وذلك إذا رسم pCl بدلالة حجم Cl^-. فالذي يتحكم في تركيز Cl^- قبل نقطة التكافؤ، هو تركيز Ag^+ الزائد وK_{sp}، أما بعد نقطة التكافؤ فيحكم هذا التركيز بالزائد من تركيز Cl^-، ويمكن بالمقابل رسم pAg بدلالة حجم محلول الكلور، وسيشبه المنحني الناتج تماماً المنحني المبين في الشكل 9 ـ 1.

تحري نقطة النهاية: المشعرات: Detection of the End Point: Indicators

يمكن تحري نقطة النهاية وتعيينها بقياس pCl أو pAg بالكترود مناسب وباستعمال مقياس كمون. وسنناقش ذلك في الفصل 11. وقد يكون من الأنسب استخدام مشعر. وتختلف نظرية المشعرات هنا عنها في المشعرات حمض ـ أساس. وليس من الضروري أن تعتمد خواص المشعرات على تركيز أيون ما في المحلول، أي على pCl أو pAg.

يشيع عادة استخدام نوعين من المشعرات، يشكل النوع الأول منها مركباً ملوناً مع العامل المعاير عند وجوده بكمية زائدة. أما النوع الثاني، ويعرف باسم «مشعر الامتزاز»، فيمتز فجأة على سطح الراسب في نقطة التكافؤ، بسبب إحدى خواص الراسب عند هذه النقطة، ويتغير لون المشعر عندما يمتز. تناقش الآلية فيما يلي:

1 ـ المشعرات التي تتفاعل مع العامل المعاير Indicators Reacting with the Titrant: يتوافر العديد من الأمثلة على هذا النوع من المشعرات، وتقدم طريقة مور في تعيين الكلور مثالاً عليها، يعاير الكلور بمحلول معياري من نترات الفضة، ويضاف مقدار ضئيل من ملح الكرومات الذوابة كمشعر، الأمر الذي يكسب المحلول لوناً أصفر. ولدى ترسيب الكلور بكامله، تتفاعل أول زيادة من Ag^+ مع المشعر لترسب كرومات الفضة الحمراء:

$$\underset{(\text{أصفر})}{CrO_4^{2-}} + 2Ag^+ \rightarrow \underset{(\text{أحمر})}{\underline{Ag_2CrO_4}} \qquad (12-9)$$

ويعد تركيز المشعر أمراً مهماً. فعلى Ag_2CrO_4 أن تبدأ بالترسب في نقطة التكافؤ، التي يكون فيها محلول AgCl مشبعاً. يحسب من K_{sp} تركيز Ag^+ عند نقطة التكافؤ فيساوي $10^{-5}M$. (وهو أقل من ذلك قبل نقطة التكافؤ). لذلك تبدأ Ag_2CrO_4 بالترسب عندما يصبح تركيز Ag^+ مساوياً تماماً 10^{-5} M. وبما أن جداء ذوبان Ag_2CrO_4 يساوي $1.1 x10^{-5}$، فإن تعويض $[Ag^+]$ المذكور في علاقة K_{sp} لكرومات الفضة يعطي تركيز CrO_4^{2-} اللازم لحدوث الترسيب الذي هو 0.011M.

$$(10^{-5})^2\,[CrO_4^{2-}] = 1.1x10^{-12}$$

$$[CrO_4^{2-}] = 1.1x10^{-2}M$$

وإذا كان التركيز أكبر من ذلك فسوف تبدأ Ag_2CrO_4 بالترسب عندما يكون $[Ag^+]$ أقل من 10^{-5} M (قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ). أما إذا كان تركيز أيون الكرومات أقل من 0.011M، فينبغي أن يزيد $[Ag^+]$ عن 10^{-5}M كي يحصل الترسيب (بعد نقطة التكافؤ).

يحافظ عملياً على تركيز المشعر بين 0.002 إلى 0.005M. وإذا زاد تركيزه عن ذلك فسوف يحجب لون الكرومات الأصفر الغامق لون راسب Ag_2CrO_4 الأحمر، ويحتاج عندئذٍ إلى زيادة من Ag^+ لإعطاء الكمية الكافية لرؤية الراسب. وينبغي الحرص دائماً على إجراء معايرة الشاهد وطرحه من المعايرة لتصحيح الأخطاء.

ينبغي إجراء معايرة مور في pH يساوي حوالي 8. فإذا كان المحلول شديد الحموضة ($pH < 6$) فسوف يكون جزء من المشعر على شكل $HCrO_4^-$، ويحتاج إلى مزيد من Ag^+ لتشكيل Ag_2CrO_4 الراسب. أما فوق $pH = 8$ فقد تترسب ماءات الفضة (لدى $pH > 10$). وتجري المحافظة على الـ pH بإضافة كربونات الصوديوم الصلبة إلى المحلول. (بالرغم من أن أيون الكربونات هو أساس برونستد قوي إلى حد ما، فإن تركيزه في محلول مشبع من كربونات الكالسيوم يكفي لإعطاء $pH = 8$).

تجري معايرة مور في المحاليل الخفيفة القلوية.

تفيد طريقة مور في تعيين الكلور في المحاليل المعتدلة أو غير الموقاة، كماء الشرب مثلاً.

والمثال الآخر على هذا النوع من المشعرات توضحه معايرة فولارد. وتعتمد هذه الطريقة على المعايرة غير المباشرة لتعيين الأنيونات التي تترسب مع الفضة (Cl^- و Br^- و SCN^-)، وتجري هذه المعايرة في وسط حمضي (HNO_3). تضاف زيادة محددة من $AgNO_3$ لترسيب الأنيون قيد التحليل، ثم يعاير الزائد من Ag^+ بالمعايرة الرجعية بمحلول مشبع من ثيوسيانات البوتاسيوم:

تجري معايرة فولارد في وسط حمضي.

$$X^- + Ag^+ \rightarrow \underline{AgX} + Ag^+ \text{ زيادة من} \qquad (13-9)$$

$$Ag^+ \text{ زيادة من} + SCN^- \rightarrow \underline{AgSCN}$$

تحدد نقاط النهاية في هذه المعايرة بإضافة الحديد (III) على شكل شب الحديد (كبريتات النشادر والحديد)، الذي يشكل معقداً أحمر ذواباً مع الزائد من عامل المعايرة:

$$\boxed{Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow Fe(SCN)^{2+}} \qquad (14-9)$$

إذا كان الراسب AgX أقل انحلالاً من AgSCN، فليس من الضروري عندئذ فصل الراسب قبل المعايرة، كما هي الحال مع I^- و Br^- و SCN^-. ولا يضاف المشعر في حالة معايرة I^- حتى يترسب I^- بكامله، إذ أنه سيتأكسد بالحديد (III). أما إذا كان الراسب أكثر ذوباناً من AgSCN، فسوف يتفاعل مع عامل المعايرة ويعطي نقطة نهاية عالية ومنتشرة، كما هي حالة AgCl:

$$\underline{AgCl} + SCN^- \rightarrow \underline{AgSCN} + Cl^- \qquad (15-9)$$

لذلك يفصل الراسب قبل إجراء المعايرة.

ومن نافل القول أن على هذه المشعرات أن لا تشكل مركباً مع العامل المعاير أكثر ثباتاً من الراسب، إذ، في هذه الحالة، سيحدث التفاعل الملون بعد إضافة القطرة الأولى من عامل المعايرة.

2 ـ مشعرات الامتزاز Adsorption Indicators: في هذا النوع من المشعرات، يحدث تفاعل المشعر على سطح الراسب. ويوجد المشعر، الذي هو نوع من الصباغ، في المحلول بشكل متأين، عادة أنيون In^-. ولشرح آلية عمل المشعر،

لا بد من العودة إلى الآلية الحاصلة أثناء الترسيب (الفصل 5).

لندرس معايرة أيون Cl^- بأيون الفضة Ag^+. فقبل بلوغ نقطة التكافؤ، يكون تركيز Cl^- هو الغالب، وتكون الطبقة الأولية الممتزة مؤلفة من Cl^-. تقوم هذه الطبقة بالتنافر مع أنيون المشعر، وتكون الطبقة الثانية من الأيونات (المقابلة) الممتزة بشكل متخلخل، مؤلفة من الكاتيونات، مثل Na^+:

$$AgCl : Cl^- : : Na^+$$

أما بعد نقطة التكافؤ، فيكون تركيز Ag^+ هو الغالب ويصبح سطح الراسب مشحوناً إيجابياً, وتكون الطبقة الأولية مؤلفة من Ag^+. وستقوم هذه الطبقة بجذب أنيون المشعر وامتزازه على الطبقة المقابلة:

$$AgCl : Ag^+ : : In^-$$

يختلف لون المشعر الممتز عن لون المشعر الحر، ويُعتمد اختلاف اللون هذا في تعيين نقطة نهاية التفاعل. ويفسر ذلك بأن المشعر يشكل معقداً ملوناً مع Ag^+، أضعف من أن يوجد في المحلول، ولكن عملية امتزازه على سطح الراسب تيسّر تشكله (أي يصبح « غير قابل للذوبان »).

كذلك فإن للـ pH دوره. فإذا كان منخفضاً، فإن تفكك المشعر، الذي هو عادة حمض ضعيف، يكون محدوداً إلى درجة لا تسمح بامتزازه على شكل أنيون. كذلك ينبغي أن لا يمتز المشعر بقوة كبيرة لدى الـ pH المعني، وإلا فسوف يزيح أنيون الراسب (مثلاً Cl^-) من الطبقة الأولية قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ. ويعتمد هذا، بالطبع، على درجة امتزاز أنيون الراسب. فمثلاً يشكل Br^- راسباً أكثر قابلية للذوبان مع Ag^+ ويمتز بقوة أكبر. لذلك يمكن استعمال مشعر يمتز بقوة أكبر.

> يمكن معايرة الرواسب الأصعب انحلالاً في المحاليل الأقوى حموضة باستخدام المشعرات الأقوى امتزازاً.

يمكن تخفيض درجة امتزاز المشعر بزيادة الحموضة. فكلما كان المشعر حمضاً ذا قوة أكبر، اتسع مجال الـ pH الذي يمكن أن يمتز فيه. وبما أنه، في حالة Br^-، يمكن استعمال مشعر أكثر حموضة (يمتز بقوة أكبر)، فإن pH المعايرة يمكن أن يكون أكثر حموضة منه مع Cl^-.

يضم الجدول 9 ـ 1 قائمة ببعض مشعرات الامتزاز، والفلورسّين صالح للاستعمال كمشعر لأي من أيونات الهالوجينات عند pH =7، لأنه لن يزيح أياً منها من الراسب. أما ثنائي كلوروفلوروسين فسيزيح Cl^- لدى pH =7، لذلك تميل النتائج لأن تكون أقل من الواقع عندما تجري المعايرات لدى pH =7. ويطلق على معايرة أيون الكلور باستخدام هذه المشعرات « طريقة فاجان ». وقد كان المشعر الأول هو الذي أوصى به فاجان في الأصل، ولكن المشعر المفضل الآن هو الثاني. أما الأيوزين فلا يمكن استخدامه في معايرة أيون الكلور لدى أي من قيم الـ pH لأنه يُمتز بقوة زائدة.

ونظراً لأن أغلب نقاط النهاية في هذه المشعرات لا تنطبق على نقطة التكافؤ، لذا ينبغي تعيير العامل المعاير بالمعايرة ذاتها المستعملة مع العينة، مما يؤدي أو يكاد إلى حذف الخطأ، بخاصة إذا استعمل المقدار ذاته تقريباً من العامل المعاير في كل من التعيير والمعايرة.

الجدول 9 ـ 1 مشعرات الامتزاز

المحلول	المعايرة	المشعر
pH 7 - 8	Ag^+ مع Cl^-	فلوروسين
pH 4	Ag^+ مع Cl^-	ثنائي كلوروفلوروسين

pH 4 - 5	Ag^+ مع SCN^-	أخضر بروم كريزول
pH 2	Ag^+ مع Br^-, I^-, SCN^-	أوزين
محلول حمضي	Cl^- مع Ag^+	بنفسجي المثيل
HNO_3 (≤ 0.3 M)	Br^- مع Ag^+	رودامين G6
pH 1.5 - 3.5	Ba^{2+} مع SO_4^{2-}	ثورين
محلول 0.1 M	Cl^- مع Hg^{2+}	أزرق بروم فينول
محلول 0.02 M ، معتدل	CrO_4^{2-} مع Pb^{2+}	أورثوكروم T

نهتم في مشعرات الامتزاز بالسطح الأعظمي، على عكس المعايرات الوزنية.

ولعل المصدر الأساسي للخطأ في معايرة الفضة هو تفكك AgCl بالضوء الذي يحفزه امتزاز المشعر. ومع ذلك يمكن، بالتعيير المناسب، تحقيق دقة من مرتبة جزء واحد في الألف.

يكون الراسب غير مشحون في نقطة التكافؤ (لعدم وجود غلبة لأي من الأيونين). لذلك تميل الرواسب الغروية، مثل كلور الفضة، للتخثر عند هذه النقطة، لا سيما في حالة رج المحلول. إن هذا تماماً ما نبغيه في المعايرة الوزنية، ولكنه عكس ما نصبو إليه هنا. إذ أن ذلك يؤدي لإنقاص مساحة السطح الذي يمتز المشعر، مما يؤدي إلى تقليل حدة نقطة النهاية، ويتم منع تخثر كلور الفضة بإضافة قليل من الديكسترين إلى المحلول.

معايرة الكبريتات بالباريوم: Titration of Sulfate with Barium

تعالج إحدى التجارب تعيين الكبريتات في البول بالمعايرة الترسيبية بواسطة أيون الباريوم. وكما في تعيين الكبريتات وزنياً بالترسيب على شكل كبريتات الباريوم، فإن هذه المعايرة عرضة للأخطاء بسبب الترسيب المشترك. فالكاتيونات مثل K^+ و Na^+ و NH_4^+ (لا سيما الأولى منها) تترسب برفقة الباريوم على شكل كبريتات:

$$BaSO_4 : SO_4^{2-} : 2M^+$$

ويؤدي ذلك إلى إنقاص مقدار الباريوم اللازم لإتمام ترسيب أيون الكبريتات، ويعطي نتائج محسوبة متدنية. كذلك تقوم بعض أيونات المعادن بتعقيد المشعر وبالتالي بالتداخل في المعايرة. كذلك يمكن للأنيونات الأخرى أن تشارك في ترسيب الباريوم مما يتسبب في الحصول على نتائج عالية. والأخطاء الناجمة عن أيون الكلور والبروم وفوق الكلورات يمكن تقبلها أما النترات فلا بد من أن تكون الأخطاء غير موجودة. يمكن التخلص من تداخلات الكاتيونات بسهولة بواسطة راتنج مبادل كاتيوني قوي بشكله الهيدروجيني:

$$2Rz^-H^+ + (M)_2SO_4 \rightarrow 2Rz^-M^+ + H_2SO_4$$

إذ يقوم، كما توضحه المعادلة، باستبدال البروتونات بالكاتيونات (في المحلول)، يشرح الفصل (17) أسس كروماتوغرافيا المبادلات الأيونية.

تجري المعايرة في مزيج من مذيب مائي ولا مائي. ينقص المذيب العضوي تفكك المشعر وبالتالي يعيق تشكل معقد الباريوم ـ المشعر، كما يؤدي إلى إعطاء راسب غير متكتل ذي امتزاز أفضل للمشعر.

الأسئلة:

1 ـ اشرح طريقة فولهارد في معايرة الكلور وطريقة معايرة فاجان. أيهما تستخدم في المحاليل الحمضية؟ لماذا؟

2 ـ اشرح مبادئ مشعرات الامتزاز.

تأثير الحموضة على الذوبان:

3 ـ احسب ذوبان $AgIO_3$ في 0.100M من HNO_3. احسب أيضاً التركيزين التوازنيين لكل من IO_3^- ، HIO_3 .

4 ـ احسب ذوبان CaF_2 في 0.100M من HCl. احسب أيضاً التركيزين التوازنيين لكل من F^- و HF.

5 ـ احسب ذوبان PbS في 0.0100M من HCl. احسب أيضاً التراكيز التوازنية لكل من S^{2-} و HS^- و H_2S.

تأثير التعقيد على الذوبان:

6 ـ يشكل أيون الفضة معقد 2:1 متعاقباً مع الاتيلين ثنائي أمين (إين)، بثابتي التوازن $K_{f1}=5.0x10^4$ و $K_{f2}= 1.4\ x10^3$. احسب ذوبان كلور الفضة في 0.100M من الاتيلين ثنائي أمين. احسب أيضاً التركيزين التوازنيين للمعقدين الناتجين عن التفاعل $Ag\ (en)^+$ و $Ag\ (en)_2^+$.

حسابات موازنة الكتلة:

7 ـ احسب ذوبان $AgIO_3$ في 0.010M من HNO_3 باستخدام طريقة موازنة الكتلة. قارن مع نتائج التمرين 3.

8 ـ احسب ذوبان PbS في 0.010M من HCl باستخدام طريقة موازنة الكتلة. قارن مع نتائج التمرين 5.

9 ـ احسب ذوبان AgCl في 0.100M من الاتيلين ثنائي أمين. قارن مع نتائج التمرين 6. ثابت التشكل معطى في التمرين المذكور.

تعيينات الترسيب الكمية:

10 ـ يعين أيون الكلور في محلول ملح بطريقة فولهارد. تعالج قطعة بحجم 10.0 مل من المحلول بمقدار 15.0 مل من محلول معياري من $AgNO_3$ تركيزه 0.1182M. تحتاج معايرة الزائد من الفضة بمحلول معياري من KSCN تركيزه 0.101M إلى 2.38 مل للوصول إلى نقطة نهاية $Fe(SCN)^{2+}$ الحمراء. احسب تركيز أيون الكلور في محلول الملح مقدراً بـ غ/ل.

11 ـ يرتكب، في معايرة أيون الكلور بطريقة مور بنترات الفضة، خطأ في تحضير المشعر. فبدلاً من وجود مشعر الكرومات الذي تركيزه 0.011M في قارورة المعايرة لدى نقطة النهاية، وجد مقدار 0.0011M فقط من المشعر. فإذا احتوت القارورة على 100 مل لدى نقطة النهاية، فما هو الخطأ في المعايرة بالميلليلتر من العامل المعاير 0.10M؟ أهمل الخطأ الناجم عن لون المحلول.

الخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترود

ELECTROCHEMICAL CELLS AND ELECTRODE POTENTIALS

لعل أسلوب معايرات الأكسدة ـ الإرجاع ـ ريدوكس ـ Redox هو واحد من أهم أساليب المعايرات، الذي يحصل فيه تفاعل عامل مؤكسد مع عامل مرجع. وتعرف الأكسدة بأنها خسارة الالكترونات التي يأخذها عامل مؤكسد (الذي يخضع للإرجاع ، أي مرجع) لإعطاء حالة أكسدة أعلى أو أكثر إيجابية، ويعرّف الإرجاع بأنه ربح الالكترونات من عامل مرجع (الذي يتأكسد) لإعطاء حالة أكسدة أدنى أو أكثر سلبية. ويعتمد تفهم هذه التفاعلات على الإحاطة بالخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترود. نناقش في هذا الفصل كلاً من الخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترود المعيارية ومعادلة نرنست التي تصف كمونات الالكترود ومحدودية تلك الكمونات. وننتقل في الفصل الحادي عشر إلى مناقشة المعايرة الكمونية، التي تعتمد استخدام قياسات الكمون لتعيين التركيز، بما في ذلك الكترود الـ pH الزجاجي والالكترودات الانتقائية الأيون. أما في الفصل الثاني عشر فنصف معايرات الأكسدة والإرجاع والمعايرات الكمونية التي تستخدم فيها القياسات الكمونية لتعيين نقطة النهاية. ونلقي نظرة مراجعة في ذلك الفصل على موازنة تفاعلات الأكسدة ـ ارجاع، لضرورة ذلك في حسابات المعايرات الحجمية.

> الأكسدة هي خسارة الالكترونات والإرجاع هو ربحها.

10 . 1 المبادئ: Principles

إن تفاعل الأكسدة ـ الإرجاع (الذي يسمى عادة تفاعل Redox "أكسارجاع") هو تفاعل يحصل بين عامل مرجع وآخر مؤكسد:

$$Ox_1 + Red_2 \rightleftharpoons Red_1 + Ox_2 \qquad (1 - 10)$$

حيث يرجع Ox_1 إلى Red_1 ويتأكسد Red_2 إلى Ox_2. Ox_1 هو العامل المؤكسد وRed_2 هو العامل المرجع. إن ميل مادة ما للأكسدة أو للإرجاع ـ يعتمد على كمون إرجاعها، الذي سيرد وصف له بعد قليل. تميل المادة المؤكسدة إلى أخذ الكترون أو أكثر لترجع إلى حالة أكسدة أدنى:

$$M^{a+} + ne^- \rightarrow M^{(a-n)+} \qquad (2 - 10)$$

وبالمقابل تميل المادة المرجعة إلى إعطاء الكترون أو أكثر لتتأكسد:

$$M^{a+} \rightarrow M^{(a+n)+} + ne^- \qquad (3 - 10)$$

> العامل المؤكسد يُرجَع والعامل المرجع يتأكسد.

وإذا كانت إحدى صيغ أيون المعدن معقدة، فستكون أكثر ثباتاً وبالتالي يكون إرجاعها أكثر صعوبة، لذلك فإن ميلها لتلقّي الالكترونات سيتناقص إذا لم تكن الصيغة المرجَعة معقدة أيضاً، ليجعلها ذلك أكثر ثباتاً وأسهل تشكلاً.

ولا بد لتفهم ميل المواد للأكسدة والإرجاع من الإحاطة بالخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترودات.

10 - 2 الخلايا الكهركيميائية: Electrochemical Cells

هناك نوعان من الخلايا الكهركيميائية: الخلايا الغلفانيـة (الفولطائيـة) والخلايـا الكهرليتيـة. ففـي النـوع الأول يحصـل تفاعل كيميائي تلقائياً لإعطاء طاقة كهربائية. وتعد كل من المدخرة الرصاصية ومـدخـرة المصباح اليدوي مثالـين عامين على النوع الأول، وتستخدم في النوع الثاني، الطاقـة الكهربائيـة، لإرغـام تفـاعل غـير تلقائي علـى الحـدوث في عكـس الاتجـاه الموافـق لخليـة غلفانيـة. وكمثـال علـى ذلـك التحليل الكهربائي للماء. وفي كلا النوعين من الخلايا، يدعى الالكـترود الـذي تحصـل عليـه الأكسـدة الأنـود (المصعد) والالكـترود الـذي يحصـل عليـه الإرجـاع الكـاثود (المهبط). وسيكون للخلايا الغلفانية أهمية كبيرة في نقاشـنا في الفصلـين التـاليين. أمـا الخلايا الكهرليتية فلها دورها المهم في نقاشنا للطرق الكهركيميائية كالطريقـة الوزنيـة الكهربائية التي يحدث فيها ترسيب معدن ما كالنحاس على سطح الكترود (كاثود) ثم وزنه بعدئذٍ، وذلك بتطبيق كمون مناسب لإحداث هذا التفاعل اللاتلقائي.

> في الخلية الغلفانيـة ينتـج التفـاعل الكيميـائي التلقـائي كهربـاء. ولا يحصل ذلـك إلا إذا اغلقـت دارة الخليـة، كمـا في حالـة اسـتعمال المصباح اليدوي. يتحـدد كمـون الخليـة بفـرق كمـون نصفـي التفاعل. وعندما يمضي التفـاعل إلى نهايتـه، تنفـد الخليـة (تفـرغ) ويصبح الكمون صفراً.

لندرس تفاعل الأكسدة - الإرجاع التالي:

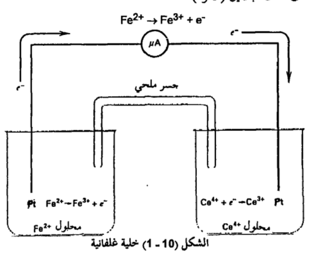
$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+} \quad (4 - 10)$$

فلدى مزج محلول من Fe^{2+} مع آخر يحتوي على Ce^{4+}، يكـون هنـاك ميـل معـين لدى الأيونات لنقـل الالكترونـات. لنفـرض أن كـلا مـن Fe^{2+} و Ce^{4+} موجـودة في وعاء منفصل، وأن الوعائين متصلان بجسر ملحي، كما هو مبين في الشكل 1 - 10. (الجسر الملحي يسمح للشحن بالانتقال عبر المحلول ولكنه يمنع امتزاج المحلولين).

> في الخلية الكهرليتية يُرغم تفـاعل على الحـدوث بالاتجـاه المعـاكس بتطبيق كمون خارجي تزيـد عنـه وتعاكس الكمون التلقائي.

لا يحدث أي تفاعل في هذه الحالة، لأن المحلولين لا يتماسان. وليس من الضروري دائماً اسـتخدام جسـر ملحـي، بـل يقتصر ذلك على الحالة التي تقوم فيها المتفاعلات أو النواتج لدى الأنود أو الكاثود بالتفـاعل بعضهـا مـع بعـض، فيكـون عندئذٍ من الضروري منعها من الامتزاج التلقائي. لنضع الآن سلكاً مـن البلاتـين الخـامل في كـل مـن المحلولـين ثـم نصـل السلكين فيتشكل لدينا بهذا الترتيب خلية غلفانية. ويدل مقياس ميكرو آمبير موصول بالدارة على التسلسـل علـى مـرور تيار فيها. يتأكسد Fe^{2+} لدى سلك البلاتين (الأنود):

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \quad (5 - 10)$$



الشكل (10 - 1) خلية غلفانية

تتدفق الالكترونات المتحررة عبر السلك إلى الوعاء الآخر الذي يجري فيه إرجاع Ce^{4+} (لدى الكاثود):

$$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+} \qquad (6-10)$$

ويحصل هذا نتيجة لميل هذه الأيونات لنقل الالكترونات. وتكون النتيجة الحاصلة حدوث التفاعل المبين بالمعادلة 10 - 6، الذي سيحدث أيضاً فيما لو مزج Fe^{2+} و Ce^{4+} معاً في وعاء واحد. يمكن اعتبار سلكي البلاتين الكترودين، وسوف يكون لكل منهما كمون كهربائي يتحدد بميل الأيونات للتخلي عن الالكترونات أوكسبها، يطلق عليه اسم كمون الالكترود. ويدل مقياس كمون موضوع بين الالكترودين (على التفرع) على فرق الكمون بينهما وكلما ازداد فرق الكمون، كلما ازداد ميل التفاعل للحدوث بين Fe^{2+} و Ce^{4+} ويمكن استخدام القوة الدافعة للتفاعل الكيميائي (فرق الكمون) للقيام بعمل كإضاءة مصباح يدوي أو إدارة محرك، كما في حالة المدخرة.

تدعى المعادلتان 10 - 5 و 10- 6 نصفي التفاعل. ولا يمكن لنصف تفاعل أن يحدث وحده، بل يجب أن يكون هناك مانح للالكترونات (عامل مرجع) وآخذ للالكترونات (عامل مؤكسد). وفي هذه الحالة يكون Fe^{2+} هو العامل المرجع و Ce^{4+} هو العامل المؤكسد. وسوف يولد كل من نصفي التفاعل كموناً محدداً يكتسبه الالكترود الخامل المغموس في المحلول.

إذا كانت جميع كمونات أنصاف التفاعلات قابلة للقياس، فيمكن تعيين أي العوامل المؤكسدة والمرجعة ستتفاعل، ولسوء الحظ لا توجد طريقة يمكن بها قياس كمونات الالكترودات الفردية، والذي يمكن قياسه، كما سلف ذكره، هو الفرق بين كموني الكترودين. ولقد اصطلح على إعطاء كمون نصف التفاعل التالي(*):

$$\boxed{2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2} \qquad (7-10)$$

قيمة 0.000 فولط. ويدعى هذا الالكترود بالكترود الهيدروجين النظامي (NHE) أو الكترود الهيدروجين المعياري (SHE). وقد قيس فرق الكمون بين نصف التفاعل هذا وأنصاف التفاعلات الأخرى باستخدام الخلايا الغلفانية، ورتبت النتائج بشكل متناقص. ويضم الجدول (10 - 1) بعضاً منها. تعتمد الكمونات على التراكيز وتشير جميع الكمونات المعيارية إلى حالة فعالية تساوي الواحد للأنواع الموجودة كلها. (أو إلى ضغط جزئي يساوي الواحد في حالة الغازات، كما في حالة الهيدروجين في الالكترود NHE). ونقدم فيما يلي وصفاً لتأثير التركيز على الكمون. وهناك قائمة أعم بالكمونات في الملحق.

> نعرف بشكل اصطلاحي أن كمون هذا الالكترود صفر (لدى الشروط المعيارية) وتقاس جميع الكمونات الأخرى بالنسبة له

تنسب الكمونات لأنصاف التفاعلات مكتوبة على شكل إرجاع، لذا فهي تمثل كمونات إرجاع. وسوف نستخدم اصطلاح جيبس - ستوكهولم للكمون، الذي تم تبنّيه في المؤتمر السابع عشر للمؤتمر العالمي لاتحاد الكيمياء البحتة والتطبيقية في ستوكهولم 1953. وبموجب هذا الاصطلاح يكتب نصف التفاعل على شكل إرجاع، ويزداد الكمون بازدياد ميل الشكل المؤكسد في نصف التفاعل للإرجاع.

> بموجب اصطلاح جيبس - ستوكهولم نكتب نصف التفاعل دائماً على شكل إرجاع.

يبلغ كمون الالكترود $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ مقدار 0.15 V، وبمعنى آخر فإن كمون نصف التفاعل هذا بالنسبة إلى NHE في خلية كتلك التي في الشكل 10 - 1 يساوي 0.15 V.

(*) يمكن كتابة هذا التفاعل على النحو: $H^+ + e^- = \frac{1}{2} H_2$ فالطريقة التي يكتب فيها التفاعل لا تؤثر على كمونه.

بما أن لهذين الزوجين كمون إرجاع أعلى (أكثر إيجابية) من كمون NHE فإن ميل Sn^{4+} لأن يرجع أكبر من ميل H^+. ويمكن التوصل إلى التعاميم التالية انطلاقاً من كمونات الالكترودات:

1 ـ كلما كان كمون الالكترود أكثر إيجابية كلما ازداد ميل الشكل المؤكسد لأن يرجع. وبكلمات أخرى، كلما كان كمون الالكترود أكثر إيجابية كلما كان الشكل المؤكسد عاملاً مؤكسداً أقوى، وكان الشكل المرجع عاملاً مرجعاً أضعف.

الجدول 10 ـ 1 بعض قيم الكمونات المعيارية

نصف التفاعل	E^0, V
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	1.77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2 + 2H_2O$	1.695
$Ce^{4+} + e^- = Ce^{3+}$	1.61
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2 + 6H_2O$	1.20
$H_2O_2 + 2e^- = 2OH^-$	0.88
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI$	0.86
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	0.771
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	0.682
$I_2(aq) + 2e^- = 2I^-$	0.6197
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	0.559
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	0.5355
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	0.154
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0.08
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	−0.763
$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	−0.828

2 ـ كلما كان كمون الالكترود أكثر سلبية، كلما ازداد ميل الشكل المرجَع لأن يتأكسد، بكلمات أخرى كلما كان كمون إرجاع الالكترود أكثر سلبية، كلما كان الشكل المؤكسد عاملاً مؤكسداً أضعف وكان الشكل المرجَع عاملاً مرجعاً أقوى.

Ce^{4+} عامل مؤكسد جيد بسبب كمون الإرجاع العالي

إن كمون إرجاع الالكترود $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ شديد الإيجابية، لذا فإن Ce^{4+} عامل مؤكسد قوي، بينما Ce^{3+} عامل مرجع ضعيف. ومن جهة أخرى فإن كمون

الالكترود $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ شديد السلبية، لذا فإن Zn^{2+} عامل مؤكسد ضعيف بينما Zn التوتياء المعدنية، عامل مرجع قوي.

(ولكن Ce^{3+} عامل مرجع ضعيف).

يكون الشكل المؤكسد في نصف تفاعل قادراً على أكسدة الشكل المرجَع في نصف تفاعل آخر له كمون إرجاع أكثر سلبية من الأول والعكس بالعكس، أي يستطيع الشكل المرجَع في نصف تفاعل إرجاع الشكل المؤكسد، في نصف تفاعل آخر له كمون إرجاع أكثر إيجابية.

Zn عامل مرجع قوي بسبب كمون الإرجاع المنخفض (ولكن Zn^{2+} عامل مؤكسد ضعيف).

لنأخذ كمثال نصفي التفاعلين

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \qquad E^0 = 0.771\ V \qquad (8 - 10)$$

$$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+} \qquad E^0 = 0.154\ V \qquad (9 - 10)$$

هناك طريقتان ممكنتان لحدوث التفاعل بين العامل المؤكسد والعامل المرجع في نصفي التفاعل هذين، ويتم التوصل إلى ذلك بطرح أحد نصفي التفاعل من الآخر (بعد ضرب التفاعل الأول بـ 2 لحذف الالكترونات):

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} = 2Fe^{2+} + Sn^{4+} \qquad (10 - 10)$$

و

$$Sn^{4+} + 2Fe^{2+} = Sn^{2+} + 2Fe^{3+} \qquad (11 - 10)$$

[ليس التفاعل بين Fe^{3+} و Sn^{4+} ممكناً (لأن كلاهما عامل مؤكسد). أو بين Fe^{2+} و Sn^{2+} (لأن كلاهما عامل مرجع)]. وبإلقاء نظرة على قيم الكمونات نستنتج أن التفاعل (10 ــ 10) سيحصل، أي أن الشكل المرجَع Sn^{2+} في التفاعل 10 ـ 9 (ذا الكمون الأكثر سلبية) سيتفاعل مع الشكل المؤكسد في التفاعل 10 ـ 8 (ذي الكمون الأكثر إيجابية). يلاحظ أن عدد الالكترونات الممنوحة والمقبولة يجب أن يكون واحداً (انظر الفصل 12 حول موازنة تفاعلات الأكسدة ـ الإرجاع).

مثال (10 ـ 1): صنف المواد المؤكسدة في سلسلة المواد التالية بحسب تناقص قدرتها على الأكسدة، والمواد المرجعة بحسب تناقص قدرتها على الإرجاع: $Zn^{2+}, H^+, I^-, Fe^{3+}, IO_3^-, Cr^{3+}, Ce^{3+}, MnO_4^-$.

<u>الحل:</u>

بالرجوع إلى الجدول 10 ـ 1 يبدو أن المركبات التالية هي عوامل مؤكسدة (هي في شكلها المؤكسَد). وترتب بحسب تناقص E^0 الإيجابية لها: (من اليسار إلى اليمين) $MnO_4^-, IO_3^-, Fe^{3+}, H^+, Zn^{2+}$ ويكون MnO_4^- عامل أكسدة جيد، وأما Zn^{2+} فعامل أكسدة ضعيف. أما البقية فهي في شكلها المرجع، وترتب حسب تناقص قدرتها الإرجاعية كالتالي: Ce^{3+}، Cr^{3+}، I^-، حيث I^- عامل إرجاع جيد، في حين Ce^{3+} عامل إرجاع ضعيف.

إذا طرحت الكمونات بالطريقة نفسها التي تطرح بها أنصاف التفاعلات، نحصل على كمون الخلية الذي سيلاحظ في خلية غلفانية (المعادلة 10 ـ 8 مطروح منها المعادلة 10 ـ 9، أو (0.771 V - 0.154 V = +0.620 V). وإذا كان كمون الخلية المحسوب موجباً فسوف يمضي التفاعل تلقائياً كما هو مكتوب. أما إذا كان سالباً فسوف يحدث التفاعل في الاتجاه المعاكس. وهذا ناتج عن الاصطلاح أنه من أجل تفاعل تلقائي تكون الطاقة الحرة سالبة. تعطى الطاقة الحرة في الشروط المعيارية بالعلاقة:

تفاعل الخلية التلقائي هو الذي يعطي كمون خلية موجب عند طرح نصف تفاعل من آخر.

$$\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 \quad (12-10)$$

وهكذا فإن فرق الكمون الموجب يوفر الطاقة الحرة السالبة اللازمة للتفاعل. وبالتالي يمكن بالنظر إلى الكمونات المعيارية لتفاعلين، وبالاعتماد على إشارتيهما، معرفة أي تجمع بين نصفي التفاعلين سيعطي تغير طاقة حرة سالبة ويكون بالتالي تلقائياً. فمثلاً من أجل نصف التفاعل Ce^{4+}/Ce^{3+} تبلغ E^0 مقدار +1.61 V، ومن أجل نصف التفاعل Fe^{3+}/Fe^{2+} تبلغ E^0 0.771 V. وتكون ΔG^o للأول أكثر سلبية منها للثاني، ولذلك فإن طرح الثاني من الأول سيعطي تفاعلاً تلقائياً طاقته الحرة سالبة. أي أن Ce^{4+} ستؤكسد تلقائياً Fe^{2+} .

بالاصطلاح، تكتب الخلية دائماً والأنود (المصعد) إلى اليسار:

كاثود/محلول/أنود	(13 - 10)

وتمثل الخطوط الحدود الفاصله بين طور الالكترود وطور المحلول أو بين طوري المحلول. ففي الشكل 10 ـــ 1 ستكتب الخلية على النحو التالي:

$$Pt / Fe^{2+} (C_1), Fe^{3+} (C_2) // Ce^{4+} (C_3), Ce^{3+} (C_4)/ Pt \quad (14-10)$$

حيث C_4,C_3,C_2,C_1 تمثل تراكيز المركبات المختلفة. ويمثل الخط المزدوج الجسر الملحي. وإذا شُكلت خلية غلفانية من نصفي تفاعل الحديد والقصدير السابقين فستكتب على النحو التالي:

$$Pt / Sn^{2+} (C_1), Sn^{4+} (C_2) // Fe^{3+} (C_3), Fe^{2+} (C_4)/ Pt \quad (15-10)$$

الأنود هو الالكترود الذي تحصل لديه الأكسدة، أي نصف التفاعل الأكثر سلبية.

وبما أن الأكسدة تحصل لدى الأنود (المصعد) والإرجاع يحصل لدى الكاثود (المهبط)، لذا يوضع العامل المرجع الأقوى على اليسار والعامل المؤكسد الأقوى على اليمين. يعطى كمون الخلية بالعلاقة

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{يمين}} - E_{\text{يسار}} = E_{\text{كاثود}} - E_{\text{أنود}} = E_+ - E_- \quad (16-10)$$

حيث E_+ هي كمون الالكترود الأكثر إيجابية و E_- هي كمون الالكترود الأكثر سلبية.

وعندما يتم إنشاء الخلية بالشكل الملائم، فسيكون كمونها المحسوب موجباً دوماً، ويكون تفاعلها مكتوباً بشكل صحيح، أي أن تفاعل الكاثود يكون إرجاعاً وتفاعل الأنود أكسدة. ويكون لدينا من أجل الخلية (10 - 15) في الشروط المعيارية:

$$E^0_{\text{خلية}} = E^0_{Fe^{2+},Fe^{3+}} - E^0_{Sn^{2+},Sn^{4+}} = 0.771 - 0.154 = 0.617\ V$$

ونسوق أمثلة أخرى على تفاعلات الأكسدة ـ الإرجاع الممكنة، مثلاً Fe^{3+} يؤكسد Mn^{2+}، بينما يؤكسد MnO_4^- أيون Fe^{2+}. أما I_2 فهو مؤكسد معتدل وسيقوم بأكسدة Sn^{2+}. من جهة أخرى فإن I^- عامل مرجع لا يستهان به ولذا يرجع كلاً من Fe^{3+} و $Cr_2O_7^{2-}$ وغيرهما. وكي يكون التفاعل منتهياً إلى درجة تسمح بالحصول على نقطة نهاية حادة في المعايرة، يجب أن يكون هناك فرق قدره 0.2 – 0.3 فولط على الأقل بين كمون المسريين.

يجب أن يكون فرق الكمون بين المعاير والمادة المحللة حوالي 0.2 - 0.3 V على الأقل، وذلك لإعطاء نقطة نهاية حادة.

مثال (10 - 2): عين من خلال الكمونات الواردة في الجدول (10 ـــ 1) التفاعل بين أنصاف التفاعلات التالية واحسب كمون الخلية الموافق.

$$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+} \quad E^0 = 0.771\ V$$
$$I_3^- + 2e^- = 3I^- \quad E^0 = 0.5355\ V$$

الحل:

بما أن الكمون Fe^{3+} / Fe^{2+} هو الأكثر إيجابية بين الاثنين، فإن Fe^{3+} عامل مؤكسد أفضل من I_3^-، لذلك سيقوم Fe^{3+} بأكسدة I^- ويكون $E^0_{خلية} = E^0_{كاثود} - E^0_{أنود} = E^0_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-,I^-}$. وبالأسلوب نفسه يجب طرح التفاعل الثاني من الأول (بعد ضربه بـ 2) للحصول على تفاعل الخلية الكلي:

$$2Fe^{3+} + 3I^- = 2Fe^{2+} + I_3^- \quad E^0_{خلية} = 0.771\ V - 0.536\ V = +0.235\ V$$

تجدر الملاحظة أن ضرب أي نصف تفاعل بعدد صحيح لا يغير من كمونه.

10 - 3 معادلة نرنست: The Nernst Equation

يجب استخدام الفعاليات في معادلة نرنست، لكننا سنستعمل التراكيز هنا، لأننا في المعايرات نتعامل مع فروق كمون كبيرة، لذا تكون الأخطاء صغيرة.

عُيِّنت الكمونات الواردة في الجدول 10 - 1 في الحالة التي تكون فيها فعاليات كل من المؤكسدات والمرجعات (وجميع المركبات الأخرى) تساوي الواحد، لذلك يطلق عليها تسمية الكمونات المعيارية ويرمز لها بـ E^0. ويعتمد كل من هذه الكمونات على تراكيز أنواع المركبات، وفق علاقة تعرف بمعادلة نرنست* :

$$aOx + ne^- \rightleftharpoons bRed \qquad (17 - 10)$$

$$E = E^0 - \frac{2.3026\ RT}{nF} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} \qquad (18 - 10)$$

حيث E هي كمون الإرجاع في التراكيز المحددة، وn عدد الالكترونات المتضمنة في نصف التفاعل (عدد المكافئات في المول الواحد)، وR هو ثابت الغاز الكامل (8.3143 فولط كولون درجة$^{-1}$ مول$^{-1}$)، وT درجة الحرارة المطلقة وF هو ثابت فارادي (96.487 كولون مكافئ$^{-1}$). وفي الدرجة 25°C (298.16 K) تكون قيمة 2.3026 RT/F = 0.05916 أو (1.9842×10^{-4}) (273.16+ °C). تؤخذ تراكيز المواد النقية كالرواسب والسوائل (H_2O) مساوية للواحد.

مثال (10 - 3): يساوي تركيز محلول من $Cr_2O_7^{2-}$ 10^{-3} M ومن Cr^{3+} 10^{-2}M، فإذا كانت pH هذا المحلول 2.0، فما هو كمون نصف التفاعل؟

الحل:

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$E = E^0_{Cr_2O_7^{2-},Cr^{3+}} - \frac{0.059}{6} \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}][H^+]^{14}}$$

$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log \frac{(10^{-2})^2}{(10^{-3})(10^{-2})^{14}}$$

* بشكل أدق يجب استخدام الفعاليات وليس التراكيز ولكننا سنستخدم التراكيز هنا. أما في الفصل التالي، فسوف نستخدم الفعاليات في القياسات الكمونية من أجل الحساب المباشر للتراكيز

$$= 1.33 - \frac{0.059}{6} \log 10^{27} = 1.33 - 27\left(\frac{0.059}{6}\right)$$
$$= 1.06 \text{ V}$$

إن هذا الكمون المحسوب هو الكمون الذي سيأخذه الالكترود بالنسبة لـ NHE، إذا وضع الالكترود في المحلول، وهو قياس لقوة أكسدة المحلول أو إرجاعه. نظرياً سيكون الكمون لا نهائياً في حالة خلوّ المحلول من Cr^{3+}. وعملياً يكون الكمون دائماً محدد القيمة (ولكنه يستحيل حسابه من معادلة نرنست البسيطة). فإما أن يكون هناك مقدار ضئيل من الشوائب من الشكل المؤكسد أو المرجع، أو أن يُحدّ الكمون، وهو الأرجح، بنصف تفاعل آخر، كأكسدة أو إرجاع الماء، مما يمنعه من المضيّ إلى اللانهاية.

يمكن حساب كمون الكترود خامل في محلول يحتوي على أيونات نصفي تفاعل متوازنين (مثلاً نقاط معايرة مختلفة) باستخدام معادلة نرنست لأي من نصفي التفاعل. ويرجع هذا إلى أن التفاعل عندما يصل إلى التوازن، يتساوى كمون كل من نصفي التفاعل، وإلا فالتفاعل سيستمر. وسيأخذ الالكترود المغموس في المحلول كمون التوازن، الذي تتحكم فيه، وفق معادلة نرنست، التراكيز التوازنية لأي من نصفي التفاعل.

لإنشاء منحني معايرة، نقيس الكمون التوازني للالكترود (أي عندما يكون كمون الخلية صفراً بعد تفاعل المادة المعايرة (العيار مع المادة المحللة). يكون لكلا الالكترودين الكمون نفسه كما تعطيه معادلة نرنست لأي من نصفي التفاعل.

مثال (10 - 4): يضاف 5.0 مل من محلول Ce^{4+} تركيزه 0.10 M إلى 5.0 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.3 M. احسب كمون الكترود البلاتين المغموس في المحلول (بالنسبة لـ NHE).

<u>الحل:</u>

نبدأ بمقدار Fe^{2+} ميلي مول $0.30 \times 5 = 1.5$ ونضيف Ce^{4+} ميلي مول $0.1 \times 5 = 0.50$، وهكذا يتشكل مقدار 0.50 ميلي مول من كل من Fe^{3+} وCe^{3+} ويبقى مقدار 1.0 ميلي مول من Fe^{2+}. يقع التفاعل لدى التوازن بعيداً إلى أقصى اليمين إذا كان هناك فرق قدره 0.2 فولط على الأقل بين الكمونين المعياريين لنصفي التفاعل. ولكن كمية ضئيلة من Ce^{4+} (=x) تبقى لدى التوازن وتتشكل كمية مساوية من Fe^{2+}:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$
$$1.0 + x \quad\quad x \quad\quad 0.50 - x \quad\quad 0.50 - x$$

حيث x والأرقام الأخرى معطاة بالميلي مول. ويشبه هذا "التأين" الذي يحدث في الترسيب أو في تفاعلات حمض ـ أساس، إذ أن انزياحاً ضئيلاً إلى اليسار يمثل هنا "التأين". بما أن x صغير جداً بالنسبة لكل من 0.50 و 1.0 فيمكن إهماله.

هذه هي التراكيز التوازنية بعد التفاعل.

ويمكن استخدام أي من نصفي التفاعل لحساب الكمون. وبما أن تراكيز كلا النوعين في الزوجين Fe^{3+}/Fe^{2+} معلوم فسنستخدم العلاقة التالية:

$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$
$$0.50 \quad\quad 1.0$$
$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

الحجم النهائي 10 مل، إذن:

$$E = 0.771 - 0.059\ \log\frac{(1.0\ \text{mmol} / 10\text{mL})}{(0.50\ \text{mmol} / 10\ \text{mL})} = 0.771 - 0.059\ \log\ 2.0$$
$$= 0.771 - 0.059\ (0.30)$$
$$= 0.753\ \text{V}$$

يمكن حساب كمون الخلية من الفرق بين كموني نصفي تفاعلها لإعطاء كمون موجب محسوباً من معادلة نرنست.

$$E_{خلية} = E_{+} - E_{-} \qquad (19 - 10)$$

كما هي معطاة في المعادلة (10 - 16)

وفي حالة المثال 10 - 2.

$$E_{خلية} = E_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - E_{I_3^-, I^-}$$
$$= \left(E^0_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - \frac{0.059}{2}\log\frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}\right) - \left(E^0_{I_3^-, I^-} - \frac{0.059}{2}\log\frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}\right) \qquad (20 - 10)$$
$$= E^0_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-, I^-} - \frac{0.059}{2}\log\frac{[Fe^{2+}]^2[I^-]^3}{[Fe^{3+}]^2[I_3^-]}$$

يلاحظ أننا احتجنا إلى ضرب نصف التفاعل Fe^{2+}/Fe^{3+} بـ 2 (كما في حالة طرح نصفي التفاعل) وذلك لضّم الحدين اللوغارتميين معاً (إذ أن $n = 2$)، وتكون المعادلة النهائية هي المعادلة نفسها التي سنكتبها من تفاعل الخلية. لاحظ أيضاً أن $E^0_{Fe^{3+},Fe^{2+}} - E^0_{I_3^-, I^-}$ هو كمون الخلية المعياري $E^0_{خلية}$.

يمثل الحد الواقع بعد اللوغارتم صيغة ثابت توازن التفاعل:

$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^- \qquad (21 - 10)$$

يمثل كمون الخلية ميل تفاعلها للحدوث عندما تجمع الأنواع المتفاعلة سوية (تماماً كما هو الحال في المدخرة، أي أنه يمثل كمون القيام بعمل). وبعد وصول التفاعل إلى التوازن يصبح كمون الخلية بالضرورة صفراً. والتفاعل منتهياً (أي لا يمكن تلقي مزيد من العمل من الخلية). وهذا يعني أن كموني نصفي التفاعل متساويان لدى التوازن. وهذا ما يحصل عندما، مثلاً تصبح المدخرة فارغة.

مثال (10 - 5): يحتوي كأس على محلول تركيزه 0.0200 M من $KMnO_4$ و0.00500 M مـن $MnSO_4$ و0.500 M مـن H_2SO_4، ويحتوي كأس آخر على محلول تركيزه 0.150 M من $FeSO_4$ و0.00150 M مـن $Fe_2(SO_4)_2$. يوصل الكأسان بجسر ملحي ويوضع الكترود من البلاتين في كل منهما. يوصل الالكترودان عبر سلك ويوضع مقياس كمون بينهما. ماهو كمون كل من نصفي الخلية (آ) قبل التفاعل (ب) وبعد التفاعل؟ وما هي قيمة كمون الخلية المقيس في (جـ) بدء التفاعل و (د) بعد وصول التفاعل إلى التوازن؟ إفرض أن H_2SO_4 يتأين بشكل كامل وأن الحجمين متساويان في الكأسين.

الحل:

تفاعل الخلية هو:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

والخلية هي:

$$Pt / Fe^{2+}(0.150\ M),\ Fe^{3+}(0.00300\ M)\ //\ MnO_4^-(0.0200\ M),\ Mn^{2+}(0.00500\ M),\ H^+(1.00\ M)\ /\ Pt$$

(آ)

$$E_{Fe} = E^0_{Fe^{3+},\ Fe^{2+}} - 0.095\ \log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$= 0.771 - 0.059\ \log\frac{(0.150)}{(0.00300)} = 0.671\ V$$

$$E_{Mn} = E^0_{MnO_4^-,\ Mn2+} - \frac{0.059}{5}\ \log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$= 1.51 - \frac{0.059}{5}\ \log\frac{(0.00500)}{(0.0200)\ (1.00)^8} = 1.52\ V$$

(ب) عند التوازن $E_{Fe} = E_{Mn}$، يمكن حساب E من أي من نصفي التفاعل، لنحسب أولاً التراكيز التوازنية. ستتفاعل خمسة مولات من Fe^{2+} مع كل مول من MnO_4^-. وبما أن Fe^{2+} هي ذات التركيز الأغلب فستتناقص بمقدار 0.100 M = 5 x 0.0200، ليبقى مقدار 0.050 M من Fe^{2+} ويتشكل مقدار 0.10 M من Fe^{3+} (يصبح المقدار الكلي = 0.103 M (0.003 + 0.100). وفي النهاية يتحول كل من MnO_4^- إلى Mn^{2+} (0.0200M) ليصبح تركيزه الكلي 0.0250 M. ويبقى مقدار ضئيل مجهول من MnO_4^- لدى التوازن، ونحتاج لحسابه إلى معرفة ثابت التوازن، الذي يمكن الحصول عليه من 0 = $E_{خلية}$ لدى التوازن ـ انظر المعادلة 10 – 20 ـ التي ستعالج في الفصل 12. بما أن $[Fe^{2+}]$و $[Fe^{3+}]$ معلومان نكتب:

$$E_{Mn} = E_{Fe} = 0.771 - 0.059\ \log\frac{(0.050)}{(0.130)} = 0.790\ V$$

يلاحظ أن كموني نصفي الخلية لدى التوازن يقعان بين قيمتي كموني نصفي الخلية قبل التفاعل.

(جـ) $E_{خلية} = E_{Mn} - E_{Fe} = 1.50 - 0.671 = 0.85\ V$

(د) عند التوازن يكون $E_{Mn} = E_{Fe}$ وكذلك يكون $E_{خلية} = 0$ يلاحظ أنه إذا لم يكن أحد الأنواع موجوداً في البدء في نصف التفاعل لما أصبح بالإمكان حساب الكمون الابتدائي لنصف التفاعل هذا.

10 - 4 الكمون الصيغي: Formal Potential

إن قيم E^0 الواردة في الجدول 10 ـ 1 هي من أجل الحالة التي تكون فيها جميع الأنواع ذات فعاليات تساوي 1 M. ومع ذلك يمكن أن يعتمد كمون نصف التفاعل على شروط المحلول. فمثلاً تساوي E^0 لـ $Ce^{4+}+e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ 1.61 فولط. لكن يمكن تغيير هذا الكمون بتغيير الحمض المستخدم في تحضير المحلول. (انظر الجدول 5 - C في الملحق). وسبب ذلك يرجع إلى أن أنيون الحمض يتعقد في السيريوم، مما يؤدي إلى إنقاص تركيز أيون السيريوم الحر.

يستخدم الكمون الصيغي عندما لا تكون جميع الأنواع معلومة.

فإذا كنا نعلم صيغة المعقد، أمكننا كتابة نصف تفاعل جديد يتضمن أنيون الحمض ثم نعين قيمة E^0 لهذا التفاعل، مع إبقاء جميع الأنواع الأخرى لدى فعالية تساوي الواحد. ولكن المعقدات تكون على الأغلب ذات بنية مجهولة. لذلك نعرف "الكمون الصيغي" ونرمز له بـ E^{0f}، وهو الكمون المعياري لزوجي أكسدة/إرجاع بتركيز قدره 1 M لكل من الشكل المؤكسد والشكل المرجَع وبشروط محلول محددة.

مثلاً يساوي الكمون الصيغي للزوجين Ce^{4+}/Ce^{3+} في HCl 1M مقدار 1.28 V أما معادلة نرنست فتكتب كالمعتاد مع استعمال الكمون الصيغي بدلاً من الكمون المعياري. ويضم الجدول في الملحق بعضاً من الكمونات الصيغية.

اعتماد الكمون على الـ pH: Dependence of Potential on pH

يستخدم الكثير من تفاعلات الأكسدة والإرجاع البروتونات وتتأثر كموناتها بشدة بقيم الـ pH

تتضمن كثير من أنصاف تفاعلات الأكسدة – الإرجاع أيونات الهيدروجين والهيدروكسيل. ويمكن تغيير كمونات أنصاف التفاعلات هذه بمجرد تغيير pH المحلول. لنعتبر كمثال الزوجين: As (V) / As (III).

$$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O \qquad (22 - 10)$$

$$E = E^0 - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H_3AsO_3]}{[H_3AsO_4][H^+]^2} \qquad (23 - 10)$$

يمكن إعادة ترتيب هذه المعادلة* :

$$E = E^0 + 0.059 \log [H^+] - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H_3AsO_3]}{[H_3AsO_4]} \qquad (24 - 10)$$

أو:

$$E = E^0 - 0.059\ pH - \frac{0.059}{2} \log \frac{[H_3AsO_3]}{[H_3AsO_4]} \qquad (25 - 10)$$

يمكن اعتبار الحد E^0 - 0.059 pH مساوياً للكمون الصيغي E^{0f} الذي يمكن حسابه من pH المحلول**

سيؤكسد H_3AsO_4، في المحاليل الحمضية القوية، I^- إلى I_2. أما في المحاليل المعتدلة فإن كمون الزوجين As (v) /As (III) (E^0 = 0.146 V) أصغر من كمون الزوجين I^- / I_2، لذا يمضي التفاعل بالاتجاه المعاكس، أي أن I_2 سيؤكسد H_3AsO_3.

اعتماد الكمون على التعقيد: Dependence of Potential on Complexation

إذا شكل أيون في زوجي أكسدة - إرجاع معقداً، فإن تركيزه الحر سينخفض، مما يؤدي إلى تغير كمون الزوجين. فمثلاً تساوي E^0 للزوجين Fe^{3+} / Fe^{2+} مقدار 0.771 V. أما في محلول HCl فيتعقد أيون Fe^{3+} مع أيون الكلور ليعطي عدداً من الأنواع، مما يؤدي إلى إنقاص تركيز Fe^{3+} وبالتالي إلى إنقاص الكمون. يساوي الكمون الصيغي في HCl 1M ‏0.70 V. وإذا فرضنا أن صيغة المعقد هي $FeCl_4^-$ عندئذٍ سيكون نصف التفاعل

يقلل تعقيد إحدى الأيونات من تركيزها الفعال، الأمر الذي يغير الكمون.

$$FeCl_4^- + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} + 4Cl^- \qquad (26 - 10)$$

وبفرض أن [HCl] ثابت لدى 1M، ينتج

---

* يمكن عزل H^+ الوارد في الحد اللوغاريتمي على شكل $(-0.059/2) \log (1/[H^+]^2)$. ويمكن وضع الحد المربع أما الحد اللوغاريتمي للحصول على $0.059 \log [H^+]$.

** في هذا تبسيط لتأثير الـ pH في هذه الحالة وذلك لأن H_3AsO_4 وH_3AsO_3 كلاهما حمض ضعيف وبالتالي يجب الأخذ بالحسبان تأثير تأينهما، أي قيمة K_a لكل منهما.

$$E = 0.70 - 0.059\ \log\frac{[Fe^{2+}]}{[FeCl_4^-]} \qquad (27 - 10)$$

وهكذا نكون قد ثبتنا Fe^{3+} بتعقيده ليصبح إرجاعه أكثر صعوبة ولذلك يتناقص كمون الإرجاع. أما إذا عقّدنا Fe^{2+} فما نلاحظه عندئذٍ هو التأثير المعاكس.

10 - 5 محدودية كمونات الالكترودات: Limitations of Electrode Potentials

تتنبأ كمونات الالكترودات (E^0 أو E^{0f}) عما إذا كان تفاعل ما سيحدث، ولكنها لا تفصح بشيء عن سرعة التفاعل. فإذا كان التفاعل عكوساً فسوف يحدث بسرعة كافية للمعايرة. أما إذا كانت خطوة انتقال الالكترون بطيئة، فقد يكون التفاعل بطيئاً إلى درجة لا يصل معها إلى التوازن إلا بعد مرور وقت طويل. ونقول إن مثل هذا التفاعل غير عكوس.

تتنبأ كمونات الالكترودات بإمكانية حدوث التفاعل. ولكنها لا تفصح بأي شيء عن سرعة التفاعل أو حركيته.

وبعض التفاعلات التي يكون فيها أحد أنصاف التفاعل غير عكوس تحدث بشكل سريع. فالعديد من تفاعلات أكسدة وإرجاع المركبات المحتوية على الأوكسجين غير عكوسة ولكن يمكن تسريعها بإضافة كمية محسوسة من الحفاز المناسب. إن أكسدة الزرنيخ (III) بالسيروم (IV) بطيئة، ولكنها تحفز بإضافة كمية ضئيلة من رابع أوكسيد الأوسميوم OsO_4. يمكن أن تستخدم هذه التفاعلات البطيئة كأساس لتعيين المقادير الأثر من المواد التي تحفز هذه التفاعلات. وسيناقش ذلك في الفصل 18.

وهكذا، بينما تكون كمونات الالكترودات مفيدة في استكشاف الكثير من التفاعلات فإنها لا تعطي أي تأكيد عن نجاح التفاعل. بل تقتصر جدواها على أنها تتنبأ بأن تفاعلاً ما لن يحدث إذا كانت فروق الكمون غير كافية لذلك.

أسئلة

1 - ما هو العامل المؤكسد؟ والعامل المرجع؟

2 - ما هي معادلة نرنست؟

3 - ما هو الكمون المعياري؟ والكمون الصيغي؟

4 - ما هو دور الجسر الملحي في الخلية الكهركيميائية؟

5 - ما هو NHE و SHE؟

6 - يبلغ الكمون المعياري لنصف التفاعل $M^{4+} + 2e^- = M^{2+}$ مقدار 0.98 V. فهل M^{2+} مرجع قوي أم ضعيف؟

7 - مالقيمة لدنيا لفرق الكمون بين نصفي التفاعل اللازمة للحصول على نقطة نهاية حادة في معايرة تتضمن نصفي التفاعل؟

8 - لماذا لا يمكن استعمال كمونات الالكترودات المعيارية أو الصيغية دائماً لمعرفة أن معايرة معينة ممكنة أم لا؟

مسائل

قوى الأكسدة - الإرجاع

9 - رتب المواد التالية بحسب تناقص قوى أكسدتها:

$H_2SeO_3, H_3AsO_4, Hg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, O_3, HClO, K^+, Co^{2+}$

10 ـ رتب المواد التالية بحسب تناقص قوى إرجاعها:

$I^-, V^{3+}, Sn^{2+}, Co^{2+}, Cl^-, Ag, H_2S, Ni, HF$

11 ـ أي من الأزواج التالية يتوقع له أن يعطي أكبر قفزة لدى نقطة النهاية في معايرة أحد مكونات الزوجين بالمكون الآخر؟

(آ) $Fe^{2+} - MnO_4^-$ أو $Fe^{2+} - Cr_2O_7^{2-}$

(ب) $Fe^{2+} - Ce^{4+}(H_2SO_4)$ أو $Fe^{2+} - Ce^{4+}(HClO_4)$

(جـ) $H_3AsO_3 - MnO_4^-$ أو $Fe^{2+} - MnO_4^-$

(د) $Fe^{3+} - Ti^{2+}$ أو $Sn^{2+} - I_3^-$

الخلايا الغلفانية

12 ـ اكتب صيغ الخلايا الغلفانية المقابلة للتفاعلات التالية (بافتراض التراكيز تساوي 1 M):

(آ) $6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightleftharpoons 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$

(ب) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$

(جـ) $Zn + Cu^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$

(د) $Cl_2 + H_2SeO_3 + H_2O \rightleftharpoons 2Cl^- + SeO_4^{2-} + 4H^+$

13 ـ اكتب التفاعل الموافق لكل من الخلايا التالية:

(آ) $Pt / V^{2+}, V^{3+} /// PtCl_4^{2-}, PtCl_6^{2-}, Cl^- / Pt$

(ب) $Ag / AgCl(s) / Cl^- // Fe^{3+}, Fe^{2+} / Pt$

(جـ) $Cd / Cd^{2+} // ClO_3^-, Cl^-, H^+ / Pt$

(د) $Pt / I^-, I_2 // H_2O_2, H^+ / Pt$

حسابات الكمون

14 ـ ما هو كمون الالكترود (بالنسبة لـ NHE) في محلول من 0.50 M من $KBrO_3$ و0.20 M من Br_2 لدى $pH = 2.5$؟

15 ـ ما هو كمون الالكترود (بالنسبة لـ NHE) في المحلول المحضر بإضافة 90 mL من 5.0 M من KI إلى 10 mL من 0.10M من H_2O_2 وموقى عند $pH = 2.0$؟

16 ـ يحتوي محلول من مزيج من Pt^{4+} و Pt^{2+} على 3.0 M من HCl ويعطي معقدات أيونات البلاتين الكلورية. (انظر المسألة 18). فإذا كان تركيز Pt^{4+} في المحلول يساوي 0.015 M وتركيز Pt^{2+} يساوي 0.025 M، فما هو كمون نصف التفاعل؟

17 ـ مزج حجمان متساويان من 0.100 M من UO_2^{2+} و 0.100 M من V^{2+} مع H_2SO_4 تركيزه يساوي 0.10 M. ما هي قيمة كمون الكترود بلاتين مغموس في المحلول (بالنسبة لـ NHE) عند التوازن، افترض أن H_2SO_4 تام التأين؟

كمونات الخلية

18 ـ عيّن استناداً إلى كمونات أنصاف التفاعلات المعيارية، التفاعل الذي يحصل في الخلية الموافقة، ثم احسب كمونها:

$$PtCl_6^{2-} + 2e^- = PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$$

$E^0 = 0.68\ V$

$V^{3+} + e^- = V^{2+}$

$E^0 = -0.255\ V$

19 ـ احسب كمونات الخلايا التالية:

(آ) $Pt / I^-(0.100\ M),\ I_3^-(0.0100\ M) // IO_3^-(0.100\ M),\ I_2(0.0100\ M),\ H^+(0.100\ M) / Pt$

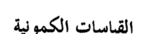
(ب) $Ag / AgCl(s)\ Cl^-(0.100\ M) // UO_2^{2+}(0.200\ M),\ U^{4+}(0.0500\ M),\ H^+(1.00\ M) / Pt$

(جـ) $Pt / Tl^+(0.100\ M),\ Tl^{3+}(0.0100\ M) // MnO_4^-(0.0100\ M),\ Mn^{2+}(0.100\ M),\ H^+(pH\ 2.00) / Pt$

20 ـ عين، استناداً إلى الكمونات المعيارية، التفاعل بين أنصاف التفاعلات التالية واحسب الكمون المعياري للخلية المقابلة:

$$VO_2^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$$

$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = U^{4+} + 2H_2O$$



القياسات الكمونية POTENTIOMETRY

أوردنا في الفصل 10 ذكر قياس كمون المحلول وقدمنا وصفاً لالكترود البلاتين الذي يتعين كمونه بنصف التفاعل المعنّي وما كان ذلك إلا حالة خاصة، فهناك العديد من الالكترودات التي تصلح لقياس كمونات المحلول. ونورد في هذا الفصل أنواع الالكترودات المختلفة التي يمكن استعمالها لقياس كمونات الالكترودات وكيف نقوم باختيار الأنسب منها لقياس عينة من مادة محلّلة. ونقدم وصفاً للأجهزة المستعملة في القياسات الكمونية مع محدوديتها ودقتها. وهناك أيضاً وصف لالكترود الـ pH الزجاجي ذي الشأن والمحاليل الموقية النظامية اللازمة لتدريجه. وكذلك هناك نقاش لمختلف أنواع الالكترودات الانتقائية - الأيون. أما استخدام الالكترودات في المعايرة الكمونية فيرد في الفصل الثاني عشر.

تقيس الكترودات القياسات الكمونية الفعالية وليس التراكيز، وهي سمة فريدة تتصف بها، وسوف نستعمل الفعاليات في هذا الفصل لدى وصف كمونات الالكترودات. إن فهم الفعالية والعوامل التي تؤثر فيها أمر مهم في القياسات الكمونية المباشرة، كما في حالة قياس الـ pH أو قياسات الالكترودات الانتقائية الأيون. لذلك ينصح بمراجعة المعلومات المتعلقة بالفعالية ومعاملات الفعالية في الفصل 4.

راجع الفعاليات في الفصل 4 لمزيد من تفهم القياسات الكمونية.

11 - 1 إلكترودات النوع الأول: Electrodes of The First Kind

يتألف الكترود هذا النوع من معدن ملامس لمحلول يحتوي على كاتيون المعدن. ومن الأمثلة عليه الكترود من معدن الفضة مغموس في محلول من نترات الفضة.

ومهما يكن نوع الالكترود، يمكن بعد كتابة نصف تفاعله، حساب كمون الالكترود من معادلة نصف التفاعل التابعة له. يمكن تمثيل منظومة الالكترود بالصيغة M / M^{n+} يمثل الخط فيها السطح الفاصل بين المعدن والمحلول. فمن أجل الكترود الفضة:

$$Ag / Ag^{+} \qquad (1 - 11)$$

يكون نصف التفاعل

$$Ag^{+} + e^{-} = Ag \qquad (2 - 11)$$

ويعطى كمون الالكترود بمعادلة نرنست:

$$E = E^{0}_{Ag^{+}, Ag} - \frac{2.303\ RT}{F} \log \frac{1}{a_{Ag^{+}}} \qquad (3 - 11)$$

حيث تمثل $a_{Ag^{+}}$ فعالية أيون الفضة (انظر الفصل 4). سوف نستخدم واحدة الفعالية الأكثر دقة في نقاشات هذا الفصل، إذ يؤدي استخدام التراكيز في الحسابات إلى كثير من الأخطاء في تفسير القياسات الكمونية المباشرة.

والكمون المحسوب بالمعادلة 11 ـ 3 هو الكمون بالنسبة لالكترود الهيدروجين النظامي (NHE)، ويزداد هذا الكمون بازدياد Ag^+ (كما هي الحال مع أي الكترود يقيس كاتيوناً). أي أنه في قياس كمون الخلية باستخدام NHE كالكترود ثان، يكون الكمون:

تؤدي زيادة فعالية الكاتيون دائماً إلى زيادة كمون الالكترود (إذا كتبت معادلة نرنست بالشكل الصحيح)

$$E_{\text{مقيس}} = E_{\text{خلية}} = E_{\text{مشعر}}\ \text{vs. NHE} = E_{\text{مشعر}} - E_{NHE} \qquad (4-11)$$

حيث $E_{\text{مشعر}}$ هو كمون الالكترود المشعر (الالكترود الذي يستجيب لمحلول الاختبار، (محلول Ag^+ في هذه الحال). وبما أن E_{NHE} يساوي الصفر إذن:

الالكترود المشعر هو الالكترود الذي يقيس العينة المجهولة.

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{مشعر}} \qquad (5-11)$$

وهذا يوافق كتابة الخلية على الشكل:

$$E_{\text{مرجع}}\ |\ \text{محلول}\ |\ E_{\text{مشعر}} \qquad (6-11)$$

ومنه:

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{يمين}} - E_{\text{يسار}} = E_{\text{مشعر}} - E_{\text{مرجع}} = E_{\text{مشعر}} - \text{ثابت} \qquad (7-11)$$

حيث $E_{\text{مرجع}}$ هو كمون الالكترود المرجع، الذي يكون كمونه ثابتاً. لاحظ أن $E_{\text{خلية}}$ (أو $E_{\text{مشعر}}$) يمكن أن يكون موجباً أو سالباً، بحسب فعالية أيون الفضة أو بحسب الكمون النسبي للالكترودين. إن هذا يخالف الاصطلاح في الفصل 10 بشأن الخلايا الغلفانية، حيث تشكّل الخلية دائماً لتعطي كموناً موجباً وتدل بالتالي على التفاعل التلقائي الذي سيجري في الخلية. ففي القياسات الكمونية، نقيس بشكل أساسي الكمون لدى تيار يساوي الصفر كي لا نتسبب بإضطراب التوازن، وبالتالي التراكيز النسبية للمواد المقيسة لدى سطح الالكترود المشعر ـ الذي يحقق الكمون (انظر قياس الكمون فيما بعد).

يغلق الالكترود المرجع دارة الخلية ولكنه لا يستجيب إلى تركيز المجهول المحلَّل. ويكون عادة مفصولاً عن محلول الاختبار بجسر ملحي.

ونحن مهتمون بالكيفية التي يتغير بها كمون الالكترود الاختباري (الالكترود المشعر) بتغير تركيز المادة المحلّلة، بقياسه بالنسبة لالكترود مرجع ثابت. يعاد ترتيب المعادلة 11 ـ 7 بحيث تعكس تغيرات $E_{\text{خلية}}$ التغيرات نفسها في $E_{\text{مشعر}}$، بما فيها الإشارة. وتناقش فيما يلي هذه النقطة بمزيد من التفصيل عندما نتحدث عن الخلايا وقياس كمونات الالكترودات.

لقد اعتبرت فعالية الفضة، مثلها مثل المواد النقية الأخرى، مساوية الواحد. وهكذا يمكن استخدام الالكترودات من هذا النوع لمراقبة فعالية أيونات المعدن في المحلول. وهناك بضع الكترودات موثوقة من هذا النوع، لأن الكثير من المعادن تميل إلى تشكيل طبقة من الأكسيد تغطي سطح المعدن مما يؤدي إلى تغير الكمون. ويمكن استخدام الكترود الزئبق لقياس فعالية أيونات الزئبق:

المواد النقية مثل Cu أو H_2O لا تظهر في معادلة نرنست.

$$Hg\ |Hg_2^{+} \quad \text{أو} \quad Hg\ |\ Hg^{2+}$$

11 ـ 2 الكترودات النوع الثاني: Electrodes of The Second Kind

يمثل هذا النوع من الالكترودات بالصيغة العامة: $M|MX|X^{n-}$، حيث MX هو ملح قليل الذوبان. وكمثال عليه الكترود الفضة ـ كلور الفضة:

$$Ag \mid AgCl(s) \mid Cl^- \qquad (8 - 11)$$

وتدل (s) على طور صلب و(g) على طور غازي، و(l) على طور سائل. أن نصف تفاعل هذا الالكترود هو:

$$\underline{AgCl} + e^- \rightarrow \underline{Ag} + Cl^- \qquad (9 - 11)$$

ويعطى كمون الالكترود بالمعادلة:

$$E = E^0_{AgCl, Ag} - \frac{2.303\ RT}{F} \log a_{Cl^-} \qquad (10 - 11)$$

يمكن إستعمال الالكترود لقياس فعالية أيون الكلور في المحلول. ويلاحظ أن الكمون يتناقص مع ازدياد فعالية الكلـور. وهذا صحيح بالنسبة لأي الكترود يقيس فعالية الأنيون، على العكس من الكترود الكاتيون. يطلى سلك من الفضة براسب من كلور الفضة (مثلاً بأكسدته كهربائياً في محلول يحتوي على أيون الكلور، التفاعل العكسي للمعادلة 11 - 9) وفي الواقع، حالما يغمس سلك الفضة في محلول الكلور تترسب عليه طبقة رقيقة من كلور الفضة دون ضرورة للمعالجة المسبقة عادة.

يؤدي ازدياد فعالية الأنيون دائماً إلى إنقاص كمون الالكترود.

يلاحظ أن هذا الالكترود يمكن أن يستعمل لمراقبة a_{Cl^-} أو a_{Ag^+}. وهو في الواقع لا يقيس ("يرى") سوى أيون الفضة، التي تتعين فعاليتها بقابلية ذوبان الملح القليل الإنحلال. وبما أن $a_{Cl^-} = K_{sp} / a_{Ag^+}$ تعاد كتابة 11 – 10 بالشكل:

$$E = E^0_{AgCl, Ag} - \frac{2.303\ RT}{F} \log \frac{K_{sp}}{a_{Ag^+}} \qquad (11 - 11)$$

$$E = E^0_{AgCl, Ag} - \frac{2.303\ RT}{F} \log K_{sp} - \frac{2.303\ RT}{F} \log \frac{1}{a_{Ag^+}} \qquad (12 - 11)$$

وبمقارنة هذه المعادلة مع 11 ـ 3، يتبيّن لنا أن:

$$E^0_{Ag^+, Ag} = E^0_{AgCl, Ag} - \frac{2.303\ RT}{F} \log K_{sp} \qquad (13 - 11)$$

وتمثل K_{sp} في الواقع ثابت جداء الذوبان الترموديناميكي K^0_{sp} (انظر الفصل 4)، إذا استخدمت الفعاليات لتعيينه في هذه المعادلات. وكان يمكن الوصول إلى صيغة مختلفة للمعادلة 11 ـ 10 بتبديل K_{sp} / a_{Cl^-} بـ a_{Ag^+} في المعادلة 11 – 3 (انظر المثال 11 ـ 1) الآتي.

وفي محلول يحتوي على Ag^+ وCl^- معاً (مثلاً في معايرة Cl^- بـ Ag^+)، ستكون تراكيز كل منهما لدى التوازن بحيث يمكن معه قياس كمون سلك الفضة المغموس في المحلول بوساطة أي من المعادلتين 11 ـ 3 أو 11 ـ 10. وهذا مشابه تماماً لما ورد في الفصل العاشر من أن كمون نصف التفاعل يجب أن يكون مساوياً، في التفاعل الكيميائي المتوازن، كمون النصف الأخر، ونصف التفاعل في هذه الحالة هما المعادلتان 11 ـ 2 و 11 ـ 9، وبطرح إحداهما من الآخرى نحصل على التفاعل الكيميائي الإجمالي:

$$Ag^+ + Cl^- = AgCl \qquad (14 - 11)$$

لاحظ أن الأيونات Cl^- تعاير بـ Ag^+، حيث يتناقص تركيز الأولى بينما يزداد تركيز الثانية ومن المعادلة 11 – 10، نتوقع زيادة الكمون مع تناقص Cl^-، وبالمثل، تتوقع المعادلة 11 ـ 12 الزيادة نفسها في الكمون بازدياد Ag^+.

كذلك يمكن استعمال الكترود الفضة في مراقبة الأنيونات الأخرى التي تشكل أملاحاً ضئيلة الإنحلال مع الفضة، مثـل I^- و Br^- وS^{2-}. وتكون E^0 في أي من هذه الحالات هي تلك التي توافق نصف التفاعل المعني $\underline{AgX} + e^- = Ag + X^-$.

ومن الالكترودات الشائعة الاستعمال مـن هـذا النـوع، الكـترود الكـالوميل، $Hg, Hg_2Cl_2\ (s)|Cl^-$ وسيقدم وصف مفصل له أثناء الحديث عن الالكترودات المرجعية.

مثال (11 ـ 1): إذا علمت أن كمون الكترود الكالوميل المعياري يساوي 0.268 V وأن كمون الالكـترود Hg / Hg_2^{2+} يساوي 0.789 V، فما هو K_{sp} للكالوميل (Hg_2Cl_2).

الحل:

من أجل $Hg_2^{2+} + 2e^- = Hg$ لدينا

$$E = 0.789 - \frac{0.05916}{2}\log\frac{1}{a_{Hg_2^{2+}}} \qquad (1)$$

ومن أجل $Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$ لدينا

$$E = 0.268 - \frac{0.05916}{2}\log\ (a_{Cl^-})^2 \qquad (2)$$

وبما أن $K_{sp} = a_{Hg_2^{2+}} \cdot (a_{Cl^-})^2$

$$E = 0.268 - \frac{0.05916}{2}\ \log\frac{K_{sp}}{a_{Hg_2^{2+}}} \qquad (3)$$

$$E = 0.268 - \frac{0.05916}{2}\log K_{sp} - \frac{0.05916}{2}\ \log\frac{K_{sp}}{a_{Hg_2^{2+}}} \qquad (4)$$

وينتج من (1) و (4) أن:

$$0.789 = 0.268 - \frac{0.05916}{2}\log K_{sp}$$

$$K_{sp} = 2.4_4 \times 10^{-18}$$

11 ـ 3 الكترودات الأكسدة ـ الإرجاع: Redox Electrodes

في الكترود الأكسدة ـ الإرجاع (أكسارجاع) يلامس معدن خامل محلولاً يحتوي علـى الحـالتين الذوابتـين، المؤكسَدة والمرجَعة، لنصف تفاعل الأكسدة ـ الإرجاع. وقد ورد ذكر لهذا النوع من الالكترودات في الفصل العاشر.

والمعدن الخامل المستخدم عادة هو البلاتين. ويتعين كمون هذا الالكـترود بنسـبة أنـواع الحالـة المؤكسَده إلى المرجَعة لدى سطح المعدن الخامل:

$$M^{a+} + ne^- = M^{(a-n)+} \qquad (15 - 11)$$

$$E = E^0_{M^{a+}, M^{(a-n)+}} - \frac{2.303\ RT}{nF}\log\frac{a_{M^{(a-n)+}}}{a_{M^{a+}}} \qquad (16 - 11)$$

وكمثال على ذلك قياس النسبة MnO_4^- / Mn^{2+} :

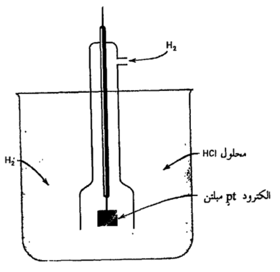
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O \quad (17 - 11)$$

$$E = E^0_{MnO_4^-, Mn^{2+}} - \frac{2.303RT}{5F} \log \frac{a_{Mn^{2+}}}{a_{MnO_4^-} \cdot (a_{H^+})^8} \quad (18 - 11)$$

ويحافظ عادة على قيمة ثابتة لـ pH، لذلك تقاس النسبة $a_{Mn^{2+}} / a_{MnO_4^-}$ كما في معايرة الأكسدة ـ الإرجاع.

$$H^+ + e^- = \frac{1}{2}H_2 \quad (19 - 11)$$

$$E = E^0_{H^+, H_2} - \frac{2.303\ RT}{F} \log \frac{(p_{H_2})^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (20 - 11)$$



الشكل 11 ـ 1 الكترود الهيدروجين

يبين الشكل 11 ـ 1 بنية الكترود الهيدروجين. ويجب وضع طبقة من أسود البلاتين على سطح الكترود البلاتين بالتحليل الكهربائي الذي يستعمل فيه الاكترود كمهبط في محلول من H_2PtCl_6. ويوفر أسود البلاتين مساحة سطحية أكثر اتساعاً لامتزاز جزيئات الهيدروجين ويحفز أكسدتها. ولكن الكمية الزائدة من أسود البلاتين قد تسبب امتزاز آثار من المواد الأخرى كالجزيئات العضوية أو H_2S مما يؤدي إلى سلوك خاطىء للالكترود.

> في الغازات تستعمل الضغط p (بالجو) بدلاً من الفعاليات.

ويستخدم ضغط الغاز مقداراً بالجو، بديلاً عن الفعاليات. فإذا ثبت ضغط الهيدروجين عند 1 جو، وبما أن E^0 للمعادلة 11 ـ 19 معرفة على أنها صفر، ينتج:

$$E = -\frac{2.303\ RT}{F} \log \frac{1}{a_{H^+}} = -\frac{2.303\ RT}{F} pH \quad (21 - 11)$$

مثال (11 ـ 2): احسب pH محلول، قيس كمونه في الدرجة 25° مئوية بوساطة الكترود هيدروجين تحت ضغط جوي يساوي 1.012 جو (مصحح من أجل ضغط بخار الماء في هذه الدرجة)، فبلغ 0.324 V- (بالنسبة لـ NHE).

الحل:

من المعادلة 11 ـ 20 لدينا

$$-0.324 = -0.05916 \log \frac{(1.012)^{1/2}}{a_{H^+}}$$
$$= -0.05916 \log(1.012)^{1/2} - 0.05916\ pH$$
$$pH = 5.48$$

وفي حين يعتبر الكترود الهيدروجين بالغ الأهمية في بعض التطبيقات المحددة (مثلاً تعيين الكمونات المعيارية أو pH المحاليل الموقية المعيارية ـ انظر أدناه)، فإن استعماله محدود في القياسات الروتينية للـ pH. فهو أولاً صعب التحضير والاستعمال. كما يجب تعيين الضغط الجزئي لغاز الهيدروجين في درجة حرارة التجربة. ولا يجوز أن يحتوي المحلول على عوامل مؤكسِدة أو مرجعة أخرى لأنها تؤدي إلى تغيير كمون الالكترود.

ينبغي طرح ضغط بخار الماء فوق المحلول من ضغط الغاز المقيس.

11 ـ 4 خلايا بلا وصلة سائلة: Cells Without Liquid Junction

يلزم لقياسات الكمون إنشاء خلية تامة مؤلفة من نصفين كما مر ذكره في الفصل 10. ويتألف أحد النصفين عادة من محلول الاختبار مع الكترود كمونه محدد بالمادة المحلَّلة المراد قياسها، ويسمى هذا الالكترود الالكترود المشعر. أما النصف الآخر من الخلية فيمكن أن يكون أياً من أنصاف الخلايا ذات الكمون المستقل عن المادة المحلَّلة، ويسمى هذا الالكترود الالكترود المَرجع، ويكون كمونه ثابتاً، وبالتالي يعكس كمون الخلية المقيس كمون الالكترود المشعر بالنسبة للالكترود المَرجع. وبما أن هذا الأخير ثابت فإن أي تغير في كمون الالكترود المشعر سيقابله تغير مساوٍ في كمون الخلية.

وهناك طريقتان أساسيتان لإنشاء الخلية، وذلك بجسر ملحي أو بدونه. وتدعى الخلية من النوع الثاني خلية بلا وصلة سائلة. وكمثال عليها الخلية التالية:

من الممكن إنشاء خلية دون استخدام جسر ملحي. ويندر ذلك عملياً لأن كمون الالكترود المرجع يتأثر بمحلول الاختبار.

$$Pt|H_2\,(g),\ HCl\ (\text{محلول})\ |AgCl\,(s)|Ag \qquad (22 - 11)$$

ويمثل الخط القائم الحد الفاصل بين الالكترود والمحلول. والخلية من هذا النمط هي خلية غلفانية، وهي مكتوبة وفق التفاعل التلقائي حسب الاصطلاح ($E_{\text{خلية}}$ موجب ـ علماً بأنه يمكن عملياً قياس كمون خلية سالب إذا كان الالكترود المشعر أكثر سلبية، لم نعين هنا أي نصفي الخلية هو الالكترود المشعر). إن الكترود الهيدروجين هو الأنود لأن كمونه هو الأكثر سلبية (انظر الفصل العاشر بشأن اصطلاح الكمون في الخلايا الغلفانية). يعطى كمون الالكترود اليساري بالمعادلة 11 ـ 20 ويعطى كمون الالكترود اليميني بالمعادلة 11 ـ 10، ويساوي كمون الخلية الفرق بين هذين الكمونين:

تستعمل هذه الخلية لقياس pH المحلول الموقي المعياري بدقة.

$$E_{\text{خلية}} = \left(E^0_{AgCl,\,Ag} - \frac{2.303\,RT}{F}\log a_{Cl^-}\right) - \left(E^0_{H^+,\,H_2} - \frac{2.303\,RT}{F}\log\frac{(p_{H_2})^{1/2}}{a_{H^+}}\right) \qquad (23 - 11)$$

$$E_{\text{خلية}} = E^0_{AgCl,\,Ag} - E^0_{H^+,\,H_2} - \frac{2.303\,RT}{F}\log\frac{a_{H^+}\,a_{Cl^-}}{(p_{H_2})^{\frac{1}{2}}} \qquad (24 - 11)$$

ويكون تفاعل الخلية (نصف التفاعل)يمين − (نصف التفاعل)يسار (لإعطاء $E_{خلية}$ موجبة وتفاعل تلقائي)

$$\underline{AgCl} + e^- = \underline{Ag} + Cl^- \qquad (25 - 11)$$

$$-(H^+ + e^- = \tfrac{1}{2}H_2) \qquad (26 - 11)$$

$$\underline{AgCl} + \tfrac{1}{2}H_2 = \underline{Ag} + Cl^- + H^+ \qquad (27 - 11)$$

وتمثل المعادلة 11 ـ 23 أيضاً كمون الخلية إذا استعمل نصف الخلية اليميني كالكترود مشعر في القياس الكموني لأيون الكلور وكان نصف الخلية اليساري الالكترود المرجع، (انظر المعادلتين 11 ـ 6 و11 ـ 7). أي أن الكمون (وبالتالي كمون الالكترود المشعر) سيتناقص مع ازدياد أيون الكلور. وإذا كنا سنستعمل الكترود الهيدروجين كالكترود مشعر لقياس فعالية أيون الهيدروجين أو الـ pH، فعلينا أن نعكس بنية الخلية لتمثل القياس بالفعل، الخلية 11 ــ 22 والمعادلة 11 ــ 23، وسوف يزداد الكمون (وكذلك كمون الالكترود المشعر) بإزدياد الحموضة أو تناقص الـ pH ($E_{خلية} = E_{مشعر} - E_{مرجع}$، المعادلة 11 ـ 7).

وتستخدم الخلايا بدون وصلة سائلة دائماً، من أجل معظم القياسات الدقيقة، وذلك لعدم وجود أي كمون مشكوك فيه بحاجة للتفسير. ومع ذلك هناك بعض الأمثلة عن خلايا بلا وصلة سائلة (تدعى أحياناً خلايا دون انتقال) يكون استعمالها مربكاً. لذلك فالخلايا ذات الوصلة السائلة الأسهل ولكن الأقل دقة هي الأكثر استعمالاً.

11 ـ 5 الخلايا ذات الوصلة السائلة: Cells with Liquid Junction

نسوق كمثال على هذا النوع الخلية التالية:

$$Hg|\ Hg_2Cl_2\ (s)\ |KCl\ (\text{مشبع})\ ||HCl\ (\text{محلول})\ ,\ H_2\ (g)\ |\ Pt \qquad (28 - 11)$$

ويمثل الخط المضاعف الوصلة السائلة التي تصل بين السائلين المختلفين ويكون عادة عبارة عن جسر ملحي. والغاية من هذا الجسر منع امتزاج المحلولين. وبذلك يكون كمون أحد الالكترودين ثابتاً ومستقلاً عن بنية المحلول الاختباري، ومحدداً بالمحلول المغموس فيه. والالكترود اليسار في الخلية 11 ـ 28 هو الكترود الكالوميل، الذي يستخدم عادة كالكترود مرجع (انظر أدناه). والخلية مشكلة بحيث يكون الكترود الهيدروجين هو الالكترود المشعر لقياس الـ pH.

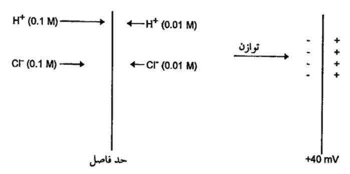
إن سيئة الخلية من هذا النوع هي وجود الكمون العائد للاتصال السائل، والمسمى كمون الاتصال السائل. ويعطى كمون الخلية السابقة بالمعادلة:

يحد وجود الجسر الملحي من دقة القياسات الكمونية.

$$E_{خلية} = E_{يمين} - E_{يسار} + E_j \qquad (29 - 11)$$

حيث E_j هو كمون الاتصال السائل الذي قد يكون سالباً أو موجباً. وينشأ كمون الاتصال السائل من انتشار الأيونات غير المتساوي على كل من طرفي الحد الفاصل. ويؤدي الاختيار الدقيق للجسر الملحي (أو الالكترود المرجع المحتوي على كهرليت مناسب) إلى خفض كمون الاتصال السائل وإبقائه إلى حد ما ثابتاً بحيث تتم مراعاته في عملية المعايرة. ويناقش فيما يلي أساس هذا الاختيار.

ويتألف أحد الأشكال التقليدية للحد الفاصل من حاجز ذي مسامات دقيقة يفصل بين المحلولين المختلفين على جانبيه، ويمنع حدوث الامتزاج بشكل محسوس.



الشكل 11 ـ 2 شكل تمثيلي لكمون الاتصال السائل

إن أبسط أشكال الوصلة السائلة هو الذي يحصل بين محلولين يحتويان على الكهرليت نفسه بتركيزين مختلفين. وكمثال على ذلك HCl (0.1 M) ‖ HCl (0.01 M)، الموضح في الشكل 11 ــ 2. ويهاجر كل من أيونات الكلور والهيدروجين عبر الحد الفاصل في كلا الاتجاهين، ولكن محصلة الهجرة ستكون من الطرف الأكثر تركيزاً إلى الطرف الأقل تركيزاً، وتتناسب القوة الدافعة لهذه الهجرة مع فرق التركيز وتهاجر أيونات الهيدروجين بسرعة أكبر بخمس مرات من أيونات الكلور. لذلك تتنامى محصلة شحنة موجبة على الطرف الأيمن للحاجز مخلفة محصلة شحنة سالبة على الطرف الأيسر، أي ينشأ انفصال للشحنة، مما يؤدي إلى نشوء كمون. وتسود بسرعة حالة مستقرة بفعل الشحن الموجبة المتنامية التي تمنع مزيداً من هجرة أيونات الهيدروجين، ويحصل العكس لدى الشحن السالبة على الطرف اليساري. لذلك ينشأ بسرعة فرق كمون ثابت بين المحلولين.

تبلغ قيمة E_j لهذا الكمون 40+ ميلي فولط وبالتالي: ميلي فولط 40+ ($E_{يسار} - E_{يمين}$) = $E_{خلية}$ وقيمة E_j هذه كبيرة بسبب الحَراك (Mobility) العالي لأيون الهيدروجين. ومع تناقص تركيز HCl على الطرف اليساري للحد الفاصل، يتناقص تنامي محصلة الشحنة ويتناقص بالتالي كمون الاتصال السائل ليصبح صفراً لدى تساوي التركيز على جانبي الحدّ، حيث ينتشر عندئذٍ المقدار نفسه من HCl في الاتجاهين.

إن المثال الآخر على هذا النوع من الوصلة السائلة هو 0.1 M KCl/ 0.01 M KCl. وتشبه الحالة هنا تماماً الحالة السابقة، فيما عدا أن أيوني K^+ و Cl^- يهاجران بسرعة متساوية تقريباً، إذ تزيد سرعة أيون الكلور بمقدار 4% فقط عن سرعة K^+. هكذا تسود محصلة شحنة سالبة على الطرف اليمين للحد الفاصل، ولكنها صغيرة نسبياً وبالتالي فإن E_j ستكون سالبة وتساوي - 1.0mV.

> **نجعل كمون الاتصال السائل أصغرياً باستعمال تركيز عالٍ من ملح أيوناته ذات حَراك متساوٍ، مثلاً KCl.**

إن الهجرة المتساوية تقريباً لأيونات البوتاسيوم والكلور تفسح المجال أمام إنقاص كمون الاتصال السائل، لأنه إذا كان أحد الكهرليتين على طرف الحد الفاصل ذا تركيز أعلى منه على الطرف الآخر، فسوف تكون محصلة تدفق أيونات هذا الكهرليت أكبر منها للكهرليت الأكثر تمديداً، وسوف يتحدد كمون الاتصال السائل إلى حد بعيد بهجرة هذا الكهرليت الأكثر تركيزاً. وهكذا فإن قيمة E_j للحد الفاصل في KCl (3.5 M)‖H_2SO_4 (0.05 M) لا تزيد عن 4 mV- ، بالرغم من أن أيونات الهيدروجين تنتشر بسرعة أكبر كثيراً من سرعة الكبريتات.

ويضم الجدول 11 ـ 1 أمثلة أخرى عن كمونات الاتصال السائل. (الإشارات هي للوصلات المبينة، وهي الإشارات التي يعطيها القياس الكموني إذا استعمل المحلول الواقع إلى اليسار من الجسر الملحي وكان الذي على اليمين هو محلول الاختبار. وإذا عكسنا ترتيب المحلولين على جانبي الحد الفاصل فسوف تنعكس إشارة كمون الاتصال).

الجدول 11 ـ 1 كمونات الاتصال السائل في الدرجة 25° مئوية

الحد الفاصل	E_j mV
0.1 M KCl ll 0.1 m NaCl	+6.4
3.5 M KCl ll 0.1 M NaCl	+0.2
3.5 M KCl ll 1 M NaCl	+1.9
0.01 M KCl ll 0.01 M HCl	-26
0.1 M KCl ll 0.1 M HCl	-27
3.5 M KCl ll 0.1 M HCl	+3.1
0.1 M KCl ll 0.1 M NaOH	+18.9
3.5 M KCl ll 0.1 M NaOH	+2.1
3.5 M KCl ll 1 M NaOH	+10.5

ويبدو أن بالإمكان جعل كمون الاتصال أصغرياً بالاحتفاظ بتركيز عال من الملح على أحد جانبي الحد الفاصل، على أن يكون لأيوناته الحَراك نفسه تقريباً، مثل KCl، وفي الحالة المثالية يجب أن يكون لمثل هذا الملح التركيز العالي نفسه على كلا جانبي الحد الفاصل. ولكن ذلك ليس ممكناً بالنسبة لجانب المحلول الاختباري من الجسر. وعلى أية حال يمكن في نصف الخلية الآخر، الذي يشكل فيه الطرف الآخر للجسر الملحي حد اتصال، جعل المحلول فيه غنياً بـ KCl لإنقاص كمون ذلك الاتصال. وكما بيّنا سابقاً، فإن نصف الخلية هذا المتصل عبر الجسر الملحي بغية تشكيل خلية كاملة هو الالكترود المرجع. انظر النقاش التالي بشأن الكترود الكالوميل المشبع.

ومع ازدياد تركيز الكهرليت (المختلف) على الجانب الآخر للحد الفاصل (في محلول الاختبار)، أو باستعمال أيونات مختلفة، يزداد كمون الاتصال السائل. ولا يعتبر كمون الاتصال السائل مهملاً إلا فيما ندر من الحالات. وهو ذو قيمة أصغر في الأملاح المعتدلة منه في الحموض والأسس القوية. ويعود هذا الاختلاف إلى الحراك العالي لأيوني الهيدروجين والهيدروكسيل. لذلك فإن كمون الاتصال السائل يتغير مع pH المحلول، وهي حقيقة ينبغي أن لا تنسى في القياسات الكمونية للـ pH. ويستخدم عادة جسر من ملح كلور البوتاسيوم قريب من الإشباع أو مشبع، باستثناء الحالات التي يمكن فيها لأيوناته أن تتداخل في التعيين، فيستخدم عندئذٍ، كبديل، أي من كلور الأمونيوم أو نترات البوتاسيوم.

تعتمد كمونات الاتصال السائل بشدة على قيم الـ pH بسبب الحراك العالي لأيونات البروتون والهيدروكسيل

ويتألف جسر ملحي شائع الاستعمال من 3 % من الغراء في محلول كلور البوتاسيوم المشبع، ويحضر بإضافة 100 مل من الماء البارد إلى 3 غراماً من الغراء الحبيبي، ويسخن المزيج على حمام مائي ويخض حتى الحصول على محلول متجانس. يضاف عندئذٍ مقدار 25 غراماً من KCl ويحرك المحلول حتى تمام ذوبان الملح. ولا يلبث المحلول أن "يتهلّم" بالتبريد. وهناك العديد من أنواع الوصلات أو الجسور الملحية الآخرى. مثلاً وصلة من زجاج مصنفر أو فتيل من الأميانت الملتحم بالزجاج أو سدادات من الزجاج أو الفخار المسامي أو وصلات من الأنابيب الشعرية ويحتوي عندئذٍ محلول الالكترود المرجع على KCl المشبع الذي يتسرب ببطء خلال الجسر لتحقيق اتصال سائل مع محلول الاختبار.

11 ـ 6 الالكترودات المرجعية: الكترود الكالوميل المشبع

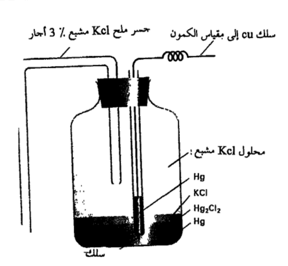
Reference Electrodes: The Saturated Calomel Electrode

من لزوميات الالكترود المرجع أن يكون كمونه ثابتاً ومستقراً، ولا يتأثر بمرور كمية ضئيلة من التيار ضرورية لإجراء القياس الكموني (بشكل مثالي يكون التيار أثناء القياس معدوماً. ولكن عملياً لا بد من إمرار قدر ضئيل من التيار ـ انظر أدناه). وتمتلك الكترودات النوع الثاني هذه الخصائص المطلوبة.

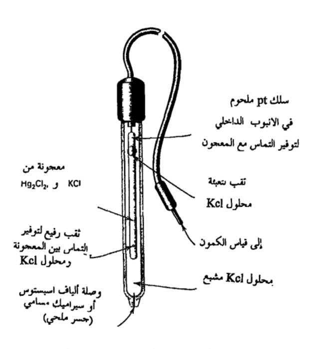
ويعد الكترود الكالوميل المشبع (SCE) مثالاً شائعاً على الالكترود المرجع. ويشير حدّ "الإشباع" إلى تركيز كلور البوتاسيوم، ويساوي كمون هذا الالكترود في الدرجة 25° مئوية مقدار 0.242 V بالنسبة لـ NHE.

ويحضر SCE بسهولة ويبين الشكل 11 ـ 3 بنيته المفصلة. إذ يمزج مقدار ضئيل من الزئبق مع Hg_2Cl_2 الصلب (الكالوميل)، مع KCl الصلب وما يكفي من محلول KCl المشبع لتبليل المزيج. يصب المزيج الناتج في الوعاء المحتوي على ما يكفي من الزئبق لتغطية سلك من البلاتين لتأمين الاتصال الكهربائي ثم يضاف مزيد من KCl الصلب ويملأ الإناء بمحلول KCl المشبع. يحقق الجسر الملحي الاتصال مع محلول الاختبار، ويوصل سلك الالكترود البلاتيني إلى أحد مأخذي جهاز القياس. ويشترط في الجسر الملحي أن يحتوي على الملح ذاته المستعمل في الالكترود المرجع لمنع التلوث بالأملاح الغريبة. وهذا يعني أنه ينبغي استعمال جسر ملحي من KCl مع SCE. وإذا كان من الضروري استعمال جسر ملحي مختلف، عندئذٍ ينبغي لمنع تلوث محلول الاختبار غمس إحدى نهايتي الجسر الملحي الثاني في كأس يحتوي على محلول مشبع من KCl، ويغمس الالكترود المرجع في هذا المحلول لتحقيق التماس الكهربائي. ولهذا الترتيب سيئة واضحة هي إدخال كمون اتصال سائل ثان. ولكن تكون قيمة E_j الثانية ثابتة، ولن يكون لها أي تأثير إذا قمنا بتعيير الالكترود المشعر. وفي الواقع، تحتوي بعض الالكترودات المرجعية التجارية على وصلات مضاعفة تمنع دخول أيونات البوتاسيوم أو الكلور إلى محلول الاختبار لمنع تداخلها في التعيين.

> يكون الالكترود المرجع عادة الكترود من النوع الثاني وأكثرها شيوعاً الكترودا (الكالوميل) Hg/Hg_2Cl_2 و Ag/AgCl.



الشكل 11 ـ 3 الكترود كالوميل مشبع من نوع القارورة



الشكل 11 - 4 الكترود كالوميل مشبع تجاري

يظهر الشكل 11 - 4 الكترود SCE تجارياً من النمط السابر Probe - type. وهو يحتوي على ليف مسامي أو منفذ يعمل كجسر ملحي في ذؤابة الالكترود يسمح بتسرب بطيء لمحلول كلور البوتاسيوم المشبع. ويضم مخزن زئبق صغيراً، مما يجعل التيار الذي يمرره دون أن يتأثر كمونه أكثر محدودية (كما سيوضح ذلك فيما بعد، إذ لا يسحب سوى تيار ضئيل خلال قياسات الكمون). كذلك فإن لجسر الليف الملحي مقاومة عالية (حوالي 2500 أوم) بالمقارنة مع جسر الغراء الملحي. ويؤدي هذا إلى الحد من حساسية القياسات التي تجرى بواسطة مقياس الكمون، الذي تؤخذ فيه القراءات والتيار أقرب ما يكون إلى الصفر، أما مع زيادة المقاومة الخارجية فسينشأ انحراف للتيار عن الصفر الأمر الذي يؤدي إلى مزيد من الخطأ في قراءة الكمون. ولا يشكل هذا مشكلة كبيرة في كثير من قياسات الكمون (في المعايرات مثلاً) ولكن يبقى من الأفضل استعمال الكترود منخفض المقاومة. ان الكترود SCE الليفي ملائم تماماً للاستعمال مع مقياس الـ pH، بالرغم من أنه مصمم لإجراء القياسات بالكترودات عالية المقاومة.

مثال (11 - 3): احسب كمون خلية مؤلفة من الكترود فضة مغموس في محلول من نترات الفضة ذي فعالية $a_{Ag^+}=0.0100M$ والكترود مرجع SCE.

الحل:

بإهمال كمون الاتصال السائل،

$$E_{\text{خلية}} = E_{\text{مشعر}} - E_{\text{مرجع}}$$

$$E_{\text{خلية}} = \left(E^0_{Ag^+, Ag} - 0.0592 \log \frac{1}{a_{Ag^+}}\right) - E_{SCE}$$

$$= 0.799 - 0.0592\ \log\frac{1}{0.0100} - 0.242$$

$$= 0.439V$$

مثال (11 ـ 4): قيس كمون خلية باستعمال الكترود SCE فبلغ 0.774 V-. (الالكترود المشعر هو نصف الخلية الأكثر سلبية). ماذا ستصبح قيمة كمون الخلية مع الكترود مرجع من فضة/كلور فضة (E = 0.228 V ; 1M KCl) أو مع NHE؟

الحل:

إن كمون الكترود الفضة/كلور الفضة أكثر سلبية من الكترود SCE بمقدار 0.014 V = 0.242 - 0.228، لذلك، لدى استعمال هذا الالكترود، يكون كمون الخلية أقل سلبية بهذا المقدار:

$$E_{Ag/AgCl}\ \text{بالنسبة لـ} = E_{SCE}\ \text{بالنسبة لـ} + 0.014$$

$$= -0.774 + 0.014 = -0.760\ V$$

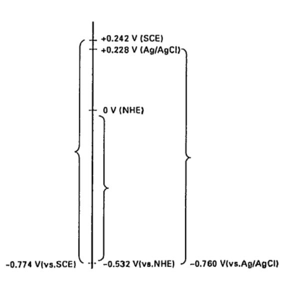
وبالمثل، فإن كمون الخلية، باستعمال NHE، أقل سلبية بمقدار 0.242:

$$E_{NHE}\ \text{بالنسبة لـ} = E_{SCE}\ \text{بالنسبة لـ} + 0.242$$

$$= -0.774 + 0.242 = -0.532\ V$$

يمكن تمثيل الكمونات المنسوبة إلى الكترودات مرجعية مختلفة ترسيمياً على سلم توضع عليه كمونات الالكترودات المختلفة. ويوضح الشكل 11 ـ 5 ذلك من أجل المثال السابق.

كل كمونات الالكترودات المرجعية نسبية. ويعتمد كمون الخلية المقيس على الالكترود المستعمل.



الشكل 11 ـ 5 تمثيل ترسيمي لكمون الالكترود بالنسبة لالكترودات مرجعية مختلفة

11 - 7 قياس الكمون: Measurement of Potential

مقياس الكمون ومقياس الـ pH: The Potentiometer and pH Meter

هناك نوعان من الأجهزة المستخدمة بشكل شائع لقياسات الكمون. أولها مقياس الكمون (البوتانسيومتر) والثاني الـ pH (مقياس فولط). وتتضمن قياسات الـ pH باستخدام الالكترود الزجاجي (أو غيره) قياس الكمون (انظر أدناه).

يمكن استعمال مقياس الكمون لقياس الدارات ذات المقاومة المنخفضة. أما مقياس الـ pH فهو جهاز (Device) لقياس فرق الكمون مصمم للاستعمال في الدارات العالية المقاومة. كذلك يمكن استخدام المقاييس الكهربائية (Electrometers) في هذا النوع من الدارات.

يعمل مقياس الكمون بوصل منبع كمون معلوم إلى الخلية المطلوب قياس كمونها، بوضع مقياس غلفانو حساس بينهما، ثم يغيّر كمون المنبع حتى يصبح مساوياً كمون الخلية. ويحدث هذا عندما يتوقف مرور التيار عبر الغلفانو. وبكلمات أخرى نقوم بمعاكسة كمون مقابل كمون آخر حتى يتساويا. ويتم هذا بوساطة سلك انزلاق يقوم بتغيير مقدار كمون المنبع المعلوم المطبق على الخلية. يعين عندئذٍ الكمون المجهول بالاستعانة بكمون المنبع المعلوم.

إن حساسية مقياس الكمون محكومة بحساسية مقياس الغلفانو ومقاومة الخلية. وتقيس مقاييس الكمون التجارية بحساسية تصل إلى 0.1 ± أو 0.01 mV ±، مما يلائم جميع الأهداف التحليلية، وهذه الحساسية كافية مع أغلب الالكترودات SCE الليفية المرجعية، والحساسية اللازمة في المعايرات الكمونية هي أدنى منها في القياسات الكمونية المباشرة.

أما مقياس الـ pH فهو مقياس فولط يحول الكمون المجهول إلى تيار يضخم ويسجل. وهو ليس عادة من النوع الصفري كما في حالة مقياس الكمون. وهو يسحب تياراً أقل مما يسحبه مقياس الكمون، إذ ينبغي سحب تيار محسوس في هذا الأخير من أجل تعيين نقطة الصفر. (10^{-6} A، بحسب حساسية الغلفانو). وسيؤدي هذا إلى الإخلال في التوازن الكيميائي لدى سطح الالكترود. ومع ذلك فإذا كانت منظومة الأكسدة - الإرجاع عكوسة، فإنها ستعيد تحقيق التوازن بسرعة ليتم الحصول على قراءة توازن مستقرة بسهولة ويسر. أما إذا كانت المنظومة "متعثّرة" (غير عكوسة). وبطيئة الوصول إلى التوازن أو أن مقاومتها عالية، فينبغي عندئذٍ استعمال مقياس pH أو مقياس كهربائي في قياس الكمون وهذه أجهزة ذات "ممانعة عالية الدخل" high - input impedance (الممانعة في دارة AC تضارع المقاومة في دارة DC. وتحول هذه التجهيزات الإشارة إلى إشارة AC للتضخيم). ونظراً لمقاومتها العالية الدخل، فلا تسحب سوى تيار ضئيل جداً، 10^{-13} إلى 10^{-15} آمبير، لذلك لا يعاني التوازن الكيميائي من اختلال يذكر. ويجب استعمال دارات الممانعة العالية الدخل مع الالكترودات العالية المقاومة (مثلاً بضعة ميغا أوم 10^6 Ω) لأنه لا يمكن سحب تيار ملائم من خلالها بواسطة مقياس الكمون لتعيين نقطة الصفر، وكذلك لأن التيار المسحوب ينبغي أن يكون صغيراً جداً ليكون هبوط الكمون عبر الخلية(iR = أو التيار x مقاومة الخلية) ضئيلاً بما يكفي لمنع ارتكاب أي خطأ في القياس. ومقاومة الخلية عالية لأنها تتضمن الكتروداً زجاجياً.

> يسحب مقياس الـ pH أو الالكترومتر مقداراً جد ضئيل من التيار، وهو أفضل ما يلائم التفاعلات غير العكوسة البطيئة العودة إلى التوازن. كما أنها ضرورية مع الالكترودات العالية المقاومة مثل الكترود الـ pH الزجاجي أو الالكترودات الانتقائية الأيون.

تتوافر مقاييس الـ pH ذات التدريج القابل للتوسع، والتي بإمكانها قياس الكمون إلى بضع أجزاء عشرية من الميلي فولط، بحساسية أكبر بعشر مرات من مقاييس الـ pH التقليدية. وهي مناسبة تماماً للقياسات الكمونية المباشرة باستخدام الالكترودات الانتقائية الأيون.

خلية قياسات الكمون: The Cell for Potential Measurements

تُشكل في القياسات الكمونية خلية من النوع المبين في الشكل 11 - 6 وينبغي، من أجل القياسات الكمونية التي يجري فيها تعيين فعالية إحدى الأيونات بالاعتماد على كمـون الالكـترود المشعر، معرفـة كمـون الالكـترود المرجـع أو تعيينـه. ويعطى كمون الخلية هذه بالمعادلة 11 - 7، وإذا استعمل جسر ملحي فيجب عدم إغفال كمون الاتصال. عندئذٍ:

$$E_{\text{خلية}} = (E_{\text{مشعر}} - E_{\text{مرجع}}) + E_j \qquad (30 - 11)$$

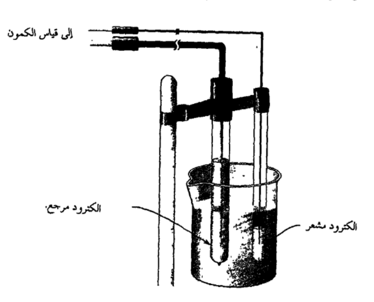
ويمكن دمج E_j مع الثوابت الأخرى في هذه المعادلة للوصول إلى ثـابت واحـد بفـرض أن كمـون الاتصـال للمسـائل لا يختلف كثيراً من محلول لآخر. ونحن مضطرون للقبول بهذا الفرض، لأن E_j غير قـابل للتعين في معظـم الحـالات. وتدمـج $E_{\text{مرجع}}$ و E_j و $E^0_{\text{مشعر}}$ سوية في ثابت واحد هو k:

$$k = E^0_{\text{مشعر}} - E_{\text{مرجع}} + E_j \qquad (31 - 11)$$

عندئذٍ يكون

$$\boxed{E_{\text{خلية}} = K - \frac{2.303\,RT}{nF} \log \frac{a_{\text{إرجاع}}}{a_{\text{أكسدة}}}} \qquad (32 - 11)$$

يتعين الثابت K من قياس كمون محلول معياري معلوم الفعاليات



الشكل 11 - 6 خلية قياس الكمون

11 - 8 تعيين التراكيز من قياسات الكمون:
Determination of Concentrations from Potential Measurements

نعنى عادة بتعيين تركيز مادة الاختبار أكثر من تعيين فعاليتها. وعادة لا تكون معاملات الفعالية متوافـرة، وليس مـن الملائم عادة حساب فعاليات المحاليل التي تستخدم لتعيير الالكترود.

وإذا تمت المحافظة على قوة التأين ثابتة لجميع المحاليل لدى القيمة نفسها، فإن معامل فعالية مادة الاختبار يبقى ثابتاً من أجل جميع التراكيز. يمكننا عندئذٍ كتابة الحد اللوغاريتمي في معادلة نرنست بالشكل:

$$\frac{2.303\,RT}{nF}\log f_i C_i = \frac{2.303\,RT}{nF}\log f_i + \frac{2.303\,RT}{nF}\log C_i \qquad (33-11)$$

وفي هذه الشروط يكون الحد الأول في الطرف اليميني من المعادلة السابقة ثابتاً ويمكن إدخاله في k، وهكذا، لدى قوة تأين ثابتة، يكون

$$E_{\text{خلية}} = k - \frac{2.303\,RT}{nF}\log\frac{C_{\text{إرجاع}}}{C_{\text{أكسدة}}} \qquad (34-11)$$

إذا أبقيت قوة التأين ثابتة، ثبتت معاملات الفعالية وأمكن إدخالها في k. وبالتالي أمكن تعيين التراكيز من كمونات الخلية المقيسة.

بكلمات أخرى يخضع كمون الالكترود إلى تغير مقداره 2.303 RT/ nF فولط من أجل كل تغير قدره 10 أضعاف في تركيز الشكل المؤكسد أو المرجع.

ومن الأفضل تعيين منحني تعيير الكمون بدلالة لغ التركيز، وسيكون لهذا المستقيم ميل يساوي 2.303 RT/ nF. وبهذه الطريقة سيؤخذ بالحسبان، في منحني تعيير، أي انحراف عن هذه الاستجابة النظرية.

وبما أن قوة تأين المحلول المجهول غير معلومة عادة، لذلك يضاف تركيز عال من كهرليت إلى كل من المحلول المعياري ومحلول العينات للحفاظ على قوة التأين ذاتها. ويجب أن تتضمن المحاليل المعيارية أية مواد موجودة في محلول العينة، كالعوامل المعقدة مثلاً، التي يمكن أن تغير فعالية المادة المجهولة.

11 - 9 كمون الاتصال السائل المتبقّي: The Residual Liquid - Junction Potential

لقد فرضنا في المعادلتين 11 - 34 و 11 - 32 أن k هي ذاتها في قياسات كل من المحاليل المعيارية والعينات. ولكن هذا لا يتحقق إلا إذا كان كمون الاتصال السائل لدى الالكترود المرجع هو ذاته في كلا المحلولين. ولكن بما أنّ لمحلول الاختبار عادة بنية مختلفة عن المحلول المعياري، لذلك سيتغير مقدار كمون الاتصال السائل من محلول لآخر. ويدعى الفرق بين كموني الاتصال السائلين: كمون الاتصال السائل المتبقي، ويبقى مجهولاً. ويمكن إبقاء هذا الفرق أصغرياً، بالمحافظة على pH كل من محلول الاختبار والمحلول المعياري أقرب ما يمكن بعضهما إلى بعض، وكذلك بجعل قوة التأين لكل منهما متقاربتان قدر المستطاع وللشرط الأول أهمية خاصة.

إذا كان كمونا الاتصال السائل لكل من محلولي التعيير والاختبار متساويين فلن ينتج خطأ (المتبقي $E_j = 0$). والهدف جعل المتبقي E_j أصغر ما يمكن.

11 - 10 صحة القياسات الكمونية المباشرة:

Accuracy of Direct Potentiometric Measurements

لأخذ فكرة عن الصحة المطلوبة في القياسات الكمونية نحسب الخطأ المرتكب الناجم عن خطأ في القراءة قدره 1 mV في الدرجة 25° مئوية. فمن أجل الكترود يستجيب لايون احادي التكافؤ كالفضة،

$$E_{\text{خلية}} = k - 0.05915\log\frac{1}{a_{Ag^+}} \qquad (35-11)$$

و

$$a_{Ag^+} = \text{anti} \log \frac{E_{\text{خلية}} - k}{0.05915} \qquad (36 - 11)$$

ويؤدي خطأ قدره 1 mV إلى خطأ في a_{Ag^+} قدره 4% ±. وهذا مقدار معتبر في القياسات الكمونية المباشـرة. وسـينتج الخطأ نفسه في الفعالية لجميع فعاليات أيون الفضة مع خطأ قدره 1 mV في القياس. ويتضاعف الخطـأ مـع تضاعف n إلى القيمة 2. لذلك فإن خطأ قدره 1 mV في الكترود نحاس/نحاس (II) سيؤدي إلى خطـأ قـدره 8 % في فعاليـة النحـاس (II). لذلك يمكن القول إن لكمون الاتصال السائل المتبقي تأثيراً ذا شأن على الصحة.

تتحدد صحة القياسـات الكمونيـة ودقتهـا precision أيضـاً بسـعة إتزان poising capacity زوجـي الأكسـا/إرجاع المقيسين. وتماثل هذه سعة الوقاية في قياسات الـ pH. فإذا كان المحلول شديد التمديد كان اتزانه ضعيفـاً وكـانت قـراءات الكمون بطيئة. إذ يحتاج المحلول حول الالكترود، بسبب تدني تركـيزه الأيونـي، إلى وقـت أطـول لإعـادة ترتيـب أيوناتـه وبلوغ الحالة المستقرة، بعدما يختّل التوازن أثناء عملية القياس. ولهذا السبب يفضل استعمال مقياس الـ pH أو الإلكترومتر الذي يسحب تياراً ضئيلاً، في القياسات الكمونية.

وللمساعـدة فـي تـصحيح هذا الخلل والحفـاظ على قوة تـأيـن ثابتة، تضاف كمية زائدة من ملح خامل (لوقاية قوة التـأين). كما يسـاعد التحريـك في تسـريع الوصـول إلى التـوازن. يمكـن، في المحـاليل الشـديـدة التمديـد، أن تـتحكم تفـاعلات الالكـترودات الأخـرى فـي كمـون الالكترود.

يسـاعد تحريك المحلول إذا كـان ممـدداً أو صعـب الاتـزان في الوصول إلى التوازن.

ففي محلول الفضة الممدد، مثلاً، تكون قيمة $-\log(1/a_{Ag^+})$ شديدة السلبية ويصبح كمون الالكترود شديد الإرجـاع. ففي هذه الشروط يمكن أن يرجع أي عامل مؤكسد في المحلول (كالأوكسجين مثـلاً) لـدى سـطح الالكـترود، مؤديـاً إلى نشوء زوجي أكسدة / إرجاع آخر (O_2/OH^-)، ويكون الكمون عندئذٍ "كموناً مختلطاً".

إن الحد الأدنى للتراكيز التي يمكن قياسها بدرجة من الثقة يساوي عادة 10^{-5} إلى 10^{-6} مول$^{-1}$، وينصح بتعيين المجـال الفعلي تجريبياً. ومع ازدياد تمديد المحلول يزداد الزمن اللازم لتحقيق قراءة الكمون التوازني بسـبب التباطؤ. ويسـتثنى مـن ذلك حالات قياس الـ pH التي يكون تركيز أيون الهيدروجين حسب الاتـزان، إما بواسـطة محلـول موقـي أو بزيـادة مـن الحمض أو الأساس. يبلغ تركيز أيون الهيدروجين عند pH مقدار 10^{-10}M ويمكن قياسه بالكترود pH زجاجي (انظر 11 — 11) أما المحلول المعتدل غير الموقي فيكون سيء الاتزان وتكون قراءات الـ pH فيه بطيئة.

11 - 11 الكترود الـ pH الزجاجي: The Glass *p*H Electrode

المبدأ: *Principle*

بالرغم من وجود أنواع أخرى من الالكترودات أكـثر تقليديـة وأحيانـاً أكـثر صحـة لقيـاس الـ pH، فـإن الالكـترود الزجاجي أكثرها ملاءمة ويستخدم بشكل معمـم عالميـاً لقيـاس الـ pH. فكمونـه لا يتـأثر بوجـود العوامـل المؤكسـدة أو المرجعة كما أنه يصلح للاستعمال في مجال pH واسع. وهو الكترود سريع الاستجابة ويعمل بشكل حسـن في المنظومـات الحيوية. ومن النادر أن يتمتع الكترود آخر بكل هذه المواصفات.

ويبين الشكل 11 - 7 بنية الكترود pH زجاجي نموذجي. ولا يحتاج لإجراء القياس سوى إلى غمر حبابة الالكترود الزجاجية. ويتضمن الالكترود في داخله الكتروداً مرجعاً وكهرليتاً، ($Ag|AgCl|Cl^-$)، لتحقيق التماس مع الغشاء الزجاجي، أما كمونه فهو بالضرورة ثابت ويتحدد بتركيز HCl. وهكذا يمكن تمثيل الخلية الكاملة بالصيغة:

الكترود مرجع (داخلي) | (داخلي) H^+ | غشاء زجاجي | (مجهول) H^+ || الكترود مرجع (خارجي)

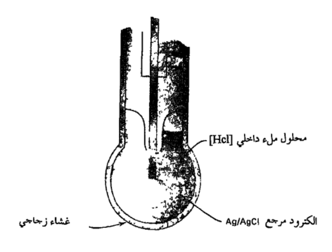
ويمثل الخط المزدوج الجسر الملحي للالكترود المرجع. ويوصل الالكترود الزجاجي إلى مأخذ الالكترود المشعر في مقياس الـ pH ، بينما يوصل الالكترود المرجع الخارجي (مثلاً SCE) إلى مأخذ المرجع.

يعطى كمون الغشاء الزجاجي بالعلاقة:

$$E_{\text{زجاج}} = \text{ثابت} - \frac{2.303\,RT}{F} \log \frac{a_{H^+ \text{داخلي}}}{a_{H^+ \text{مجهول}}} \quad (37-11)$$

ويعطي كمون الخلية بالعلاقة:

$$E_{\text{خلية}} = k + \frac{2.303\,RT}{F} \log a_{H^+ \text{مجهول}} \quad (38-11)$$



الشكل 11 - 7 الكترود pH زجاجي

حيث k ثابت يتضمن كموني الالكترودين المرجعين، وكمون الاتصال السائل، وكموناً على الغشاء الزجاجي عائداً لـ H^+ (الداخلي) وحداً يعرف "بكمون عدم التناظر" asymmetry potential.

وكمون عدم التناظر هو كمون صغير عبر الغشاء، وهو موجود حتى عندما يكون المحلولان على كلا جانبي الغشاء متماثلين. ويرتبط بعوامل مثل عدم تجانس بنية الغشاء، والإجهاد ضمن الغشاء وخضوع السطح الخارجي للتأثيرات الكيميائية والميكانيكية، ودرجة حلمهة الغشاء. وهو يتغير ببطء مع الزمن خصوصاً إذا ترك الغشاء يجفّ،وهو غير معروف.لهذا السبب ينبغي تدريج الكترود الـ pH الزجاجي يومياً. يتغير كمون عدم التناظرمن الكترود لآخر بسبب اختلاف بنية الغشاء.

> **يجب تدريج الكترود الـ pH الزجاجي باستخدام محاليل موقية معيارية (انظر *11 - 12*)**

وبما أن $pH = -\log a_{H^+}$، فإن المعادلة 11 ـ 38 تصبح[*] :

$$E_{\text{خلية}} = k - \frac{2.303\,RT}{F} pH_{\text{مجهول}} \quad (39-11)$$

أو

$$pH_{\text{مجهول}} = \frac{k - E_{\text{خلية}}}{2.303\,RT/F} \quad (40-11)$$

يتضح أن الكترود الزجاج سيبدي استجابة قدرها 2.303 RT/F من أجل كل تغير في الـ pH قدره 1 (تغير قدره عشرة أمثال في الـ a_{H^+}). أما k فينبغي تعيينه بالتعيير بمحلول موقي معياري (انظر أدناه) معلوم الـ pH:

$$k = E_{\text{خلية}} + \frac{2.303\,RT}{F} pH_{\text{معياري}} \quad (41-11)$$

وبتعويض المعادلة 11 ـ 41 في المعادلة 11 ـ 39 نحصل على:

$$pH_{\text{مجهول}} = pH_{\text{معياري}} + \frac{E_{\text{معياري خلية}} - E_{\text{مجهول خلية}}}{2.303\,RT/F} \quad (42-11)$$

> لا نلجأ عادة إلى هذا الحساب في قياسات الـ pH. بل نقوم بتعيير سلم الكمون في مقياس الـ pH بواحدات الـ pH. انظر الفقرة *11- 14* والشكل *11 ـ 10*.

وبما أن التعيين يتضمن قياسات باستخدام الكترود غشاء عالي المقاومة (1 إلى 100 MΩ) فمن الأهمية بمكان جعل الإنخفاض iR أصغرياً باستخدام مقياس PH من النوع الذي يسحب تياراً ضئيلاً (انظر سابقاً، قياسات الكمون).

مثال (11 ـ 5): يدرّج زوجا الكترودات زجاجي و SCE في الدرجة 25°C بمحلول موقي ذي pH = 4.01 ويكون الكمون المقيس 0.814 V. ماذا ستكون قيمة الكمون في محلول من حمض الخل تركيزه 1.00×10^{-3} M. يفترض أن $a_{H^+} = [H^+]$.

<u>الحل:</u>

من المثال 6 ـ 7 في الفصل السادس يساوي pH محلول حمض الخل المعطى 3.88:

$$\therefore 3.88 = 4.01 + \frac{0.814 - E_{\text{مجهول خلية}}}{0.0592}$$

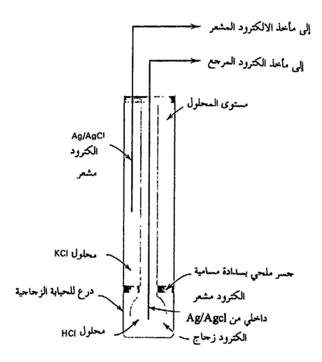
$$E_{\text{مجهول خلية}} = 0.822\ V$$

الالكترودات المجموعة: Combination Electodes

يجب، للقيام بالقياسات الكمونية، إنشاء خلية كاملة، وتحتاج هذه إلى زوجين من الالكترودات، الكترود مشعر والكترود مرجع (مع جسر ملحي). لذا من الأنسب الجمع بين الالكترودين في الكترود سابر واحد، بحيث لا يحتاج لإجراء القياس إلا إلى حجم محدود. ويبين الشكل 11 ـ 8 الكترودا مجموعاً نموذجياً مكوناً من الكترود pH والكترود مرجع. وهو مؤلف من أنبوب داخل أنبوب آخر. يتضمن الداخلي الكترود pH المشعر بينما يتضمن الخارجي. الالكترود المرجع (مثلاً الكترود Ag/AgCl) مع جسره الملحي. وللالكترود المجموع مربط واحد ينقسم إلى وصلتين في نهايته،

---

[*] سنفترض في هذا الفصل أن التعريف المناسب للـ pH هو $-\log a_{H^+}$، لأن هذا ما يقوم الالكترود الزجاجي بقياسه.



الشكل 11 - 8 الكترود جمعي pH / مرجع

تذهب الأولى (الأكبر) إلى مأخذ الـ pH والأخرى تذهب إلى مـأخـذ الالكترود المرجع. ومن المهم أن يغمر الجسر الملحي الملحي في محلول الاختبار كي تغلق الدارة. ويمكن للجسر الملحي أن يكون عبارة عن سدادة صغيرة في الحلقة الخارجية وليس على شكل حلقة كاملة كما هو موضح هنا.

يشكل الالكترود المجموع خلية تامة عندما يغمس في محلول الاختبار.

نظرية كمون الغشاء الزجاجي: Theory of the Glass Membrane Potential

يعتمد عمل الكترود الـ pH الزجاجي على التبادل الأيوني على سطح الطبقة المميهة. ويتـألف غشاء الكترود الـ pH الزجاجي من Na_2O وSiO_2 المرتبطة كيميائياً. ويحتوي سطح الكترود الـ pH الزجاجي الجديد على زمر سيليكات مرتبطة مع أيونات الصوديوم، $—SiO^-Na^+$. ومن المعروف أنه لجعل الالكترود يقوم بعمله ينبغي غمره في الماء، ليصبح السطح الخارجي للالكترود خلال ذلك مميهاً. أما السطح الداخلي فهو مميه سلفاً. لا تتعدى ثخانة الغشاء الزجاجي عادة 0.03 إلى 0.1 مم، وثخانة الطبقة المميهة 10^{-5} إلى 10^{-4} مم.

عندما تصبح الطبقة الخارجية مميهة تستبدل أيونات الصوديوم في المحلول بالبروتونات:

$$—SiO^-Na^+ \; + \; H^+ \rightleftharpoons —SiO^-H^+ + Na^+ \qquad (43 - 11)$$

صلب محلول صلب محلول

ويمكن أن يحل محل الأيونات الأخرى في المحلول أيونات الـ Na^+ (أو H^+)، ولكن ثابت التوازن للتبادل السابق كبير جداً نتيجة إلفة الزجاج الكبيرة للبروتونات. وهكذا فإن سطح الزجاج مؤلف بالكامل تقريباً من حمض السيليس باستثناء حالة المحلول الشديد القلوية، حيث ينخفض تركيز البروتونات. إن مراكز SiO^- — ثابتة، ولكن البروتونات حرة في

حركتها وقيامها بالاستبدال مع الأيونات الأخرى. (وبتغيير بنية الزجاج، يصبح التبادل مع الأيونات الأخرى أكثر مواءمة، ويشكل هذا أساس انتقائية الالكترودات للأيونات الأخرى ـ انظر فيما بعد).

يتألف كمون الغشاء من مركبتين، الكمون الحدّي وكمون الانتشار. والأول هو الكمون الوحيد المعين لفعالية أيون الهيدروجين. ويقع الكمون الحدي على سطح الغشاء الزجاجي، أي بين طبقة الهلام المميهة والمحلول الخارجي. فعندما يغمر الالكترود في محلول مائي ينشأ كمون حدّي يتعين بفعالية أيونات الهيدروجين في المحلول الخارجي وبفعالية أيونات الهيدروجين على سطح الهلام. وإحدى تفسيرات هذا الكمون هي أن الأيونات تميل للهجرة بإتجاه الفعالية الأقل، كما هي الحال في الجسر الملحي. وتتنامى نتيجة لذلك طبقة ميكروية من الشحنات على سطح الغشاء لتعطي بذلك الكمون. لذلك تهاجر البروتونات مع ازدياد حموضة المحلول (تناقص الـ pH) إلى سطح الهلام لتنمو بذلك شحنة موجبة، ويزداد كمون الالكترود، كما هو مبين بالمعادلتين 11 ــ 37 و 11 ــ 38. والعكس هو الصحيح عندما يصبح المحلول أكثر قلوية.

يعين pH محلول الاختبار الكمون الحدي الخارجي.

أما كمون الانتشار فينشأ من ميل البروتونات في الجزء الداخلي من طبقة الهلام للانتشار باتجاه الغشاء الجاف، الذي يحتوي على SiO^-Na^+ــ، وميل أيونات الصوديوم في الغشاء الجاف للانتشار إلى الطبقة المميهة. وتنتشر الأيونات بسرع مختلفة، مؤدية إلى نشوء نوع من كمون الاتصال السائل. وتحصل ظاهرة مشابهة على الطرف الآخر للغشاء ولكن في الاتجاه المعاكس. وتلغي هذه بالمحصلة بعضها بعضاً، وهكذا يتعين كمون الغشاء، إلى حد بعيد، بالكمون الحدّي. (قد تحدث فروقات طفيفة في الكمونات الحدية نتيجة لاختلاف الزجاج عبر الغشاء ـ وتمثل هذه الفروقات جزءاً من كمون عدم التناظر).

وقد اقترح شينغ نظرية للالكترودات الزجاجية تستند على نظرية المكثفات مفادها أن الالكترود يتحسس أيون الهيدروكسيد في محلول قلوي (حيث a_{H^+} صغير جداً)، أكثر من تحسسه البروتونات. ولم تلق هذه النظرية قبولاً شاملاً، ولكنه قدم فيها بعض المجادلات المثيرة ونتائج تجريبية تجعل منها نظرية تستحق كثيراً من التأمل والاهتمام.

هل يتحسس الالكترود الزجاجي الـ H^+ أو الــ OH^- في المحاليل القلوية؟

الخطأ القلوي: The Alkaline Error

يحصل نوعان من الخطأ يؤديان إلى سلوك غير نرنستي (الابتعاد عن الاستجابة النظرية). يدعى النوع الأول "الخطأ القلوي" وهو يعود إلى مقدرة الغشاء على الاستجابة للكاتيونات الأخرى إلى جانب أيون الهيدروجين. ومع تحول فعالية أيون الهيدروجين إلى مقدار صغير، تصبح الأيونات الأخرى قادرة على التنافس بنجاح في الآلية المعينة للكمون. ومع أن طبقة الهلام المميهة تفضل البروتونات لكنها تتبادل أيونات الصوديوم مع البروتونات في الطبقة عندما تكون فعالية أيون الهيدروجين في المحلول الخارجي شديدة الانخفاض بالنسبة a_{Na^+}هلام / a_{Na^+}خارجي، أي أن الالكترود يصبح الكترود أيون الصوديوم.

يكون الخطأ مهملاً في pH أقل من 9، أما في قيم أعلى، فيكون تركيز H^+ صغيراً جداً بالنسبة للأيونات الأخرى، وتصبح استجابة الالكترود للأيونات الأخرى مثل Na^+ وK^+ وغيرها، ذات شأن. ونتيجة لذلك يبدو الالكترود كأنه "يرى" أيونات هيدروجين أكثر مما هو موجود بالفعل، وتكون قراءة الـ pH أدنى مما هي عليه. ويتوضح مقدار هذا الخطأ السالب في الشكل 11 ـ 9، حيث تتسبب أيونات

يتحسس الالكترود الزجاجي الكاتيونات الأخرى إلى جانب

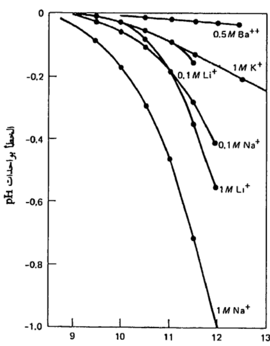
الصوديوم بالخطأ الأكبر، وهذا حظ عاثر، لأن كثيراً من المحاليل التحليلية، لا سيما القلوي منها، تحتوي على مقادير لا يستهان بها من الصوديوم. وتزود عادة الكترودات الزجاج، التجارية العامة الأغراض، بمخطط لتصحيح الخطأ القلوي إذا كان تركيز أيون الصوديوم معلوماً، وهي مفيدة حتى pH=11.

H^+ ولا يكون هذا ذا شأن إلا عندما تكون a_{H^+} صغيرة جداً، كما في حالة المحاليل القلوية. ولا يمكننا تمييزها عن H^+، لذا يبدو المحلول أكثر حمضية مما هو عليه في الواقع.

ويمكن إنقاص الفة الزجاج للصوديوم بتغيير بنيته، فإذا استبدل Li_2O بمقدار محسوس من Na_2O في الغشاء الزجاجي، عندئذٍ يتناقص بشكل واضح الخطأ الناجم عن أيونات الصوديوم. ويسمى هذا الكترود زجاج الليثيوم أو الكترود الـ pH العالي أو الكترود المجال الكامل (بمجال 0 إلى pH 14). ويفضل استخدام الكترود عام الأغراض للقياس دون pH = 11 لأنه يعطي استجابة أسرع وثباتاً أعلى بسبب زجاجه المنخفض المقاومة. وكما سلف ذكره، فقد أدى الاكتشاف بأن تغيير بنية الزجاج يمكن أن يغير إلفته تجاه الأيونات المختلفة، إلى تطوير زجاج انتقائي للأيونات غير البرتونات، أي إلى الالكترودات الانتقائية الأيون.

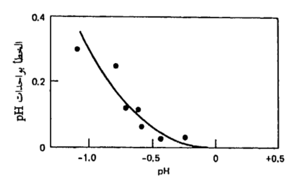
الخطأ الحمضي: The Acid Error

الخطا الحمضي، الذي يوصف بشكل أكثر ملاءمة، بخطأ "فعالية الماء" هو النوع الثاني المسبب للاستجابة غير النرنستية. ويحصل هذا الخطأ لأن كمون الغشاء يعتمد على فعالية الماء الذي يكون على تماس معه. فإذا كانت الفعالية تساوي الواحد كانت الاستجابة نرنستية. أما في المحاليل الشديدة الحموضة فتكون فعالية الماء دون الواحد (إذ يستخدم مقدار لا بأس به من الماء في استحلال البروتونات) وينجم عن ذلك خطأ موجب في قراءة الـ pH (الشكل 11 — 10). وسينشأ نوع مشابه من الخطأ إذا تناقصت فعالية الماء لوجود تركيز عالٍ من ملح منحل فيه أو بإضافة مذيب لا مائي كالايثانول.



الشكل 11 ـ 9 خطأ الالكترود الزجاجي من النوع كورننغ 015 في المحاليل الشديدة القلوية المحتوية على كاتيونات متنوعة

ويمكن أن يتدخل، في هذه الحالات، أيضاً كمون اتصال سائل كبير وينشأ بالتالي خطأ آخر، غير أنه يبقى ضئيلاً في المقادير الصغيرة من الايثانول.



الشكل 11 ـ 10 خطأ الالكترود الزجاجي في محاليل حمض كلور الماء

11 ـ 12 الموقيات المعيارية: Standard Buffers

قام المعهد القومي للمعايير والتقانة (NIST) بتطوير سلسلة من المحاليل الموقية المعيارية الموثّقة للاستعمال في تعيير قياسات الـ pH. وقد عُيّنت pH هذه المحاليل الموقية بقياسها باستعمال الكترود مشعر ـ هيدروجين في خلية بدون وصلة سائلة (تشبه الخلية المعطاة بالمعادلة 11 ــ 22). واستعمل لذلك الكترود مرجع من الفضة /كلور الفضة. ويتضح من المعادلة 11 ــ 24 إن فعالية أيون الكلور ينبغي أن تحسب (لحساب كمون الالكترود المرجع) باستخدام نظرية ديباي ـ هوكل: مما يحدّ بالنتيجة من صحة pH المحاليل الموقية إلى ± 0.01 وحدة pH. يتعين الضغط الجزئي للهيدروجين من الضغط الجوي حين التجربة (منقوصاً منه ضغط بخار الماء في درجة حرارة المحلول).

تعين pH محاليل NIST الموقية في خلية بدون وصلة سائلة وتحسب بالمعادلة *11 ــ 22*. وينبغي حساب فعالية Cl^- من نظرية ديباي ـ هوكل، مما يحدّ من صحة a_{H^+} المحسوبة من الكمون المقيس.

يتضمن الجدول 11 ـ 2 بنية هذه المحاليل الموقية وقيم الـ pH لكل منها. ومع أن قيمة صحة الـ pH فيها لا تتجاوز 0.01 وحدة، فإن تعيير هذه المحاليل الموقية الواحد تجاه الآخر قد أنجز إلى 0.001 وحدة pH. أما الكمونات المستخدمة في حساب الـ pH فقد كانت تكراريتها reproducibility تمثل هذه الصحة، وقد يكون أحياناً تمييز فروقات من مرتبة أجزاء من الألف من واحدات الـ pH مهماً (إذ قد يكون من الضروري تدريج الكترود حتى جزء من ألف من وحدة الـ pH). وتعتمد pH المحاليل الموقية على درجة الحرارة بسبب اعتماد ثوابت تأين الحموض أو الأسس الوالدة على درجة الحرارة. ويلاحظ أن العديد من محاليل الأيونات هذه ليست في حقيقة الأمر محاليل موقية بل هي في الواقع محاليل pH معيارية ذات pH ثابت لأننا لا نضيف إليها حمضاً أو أساساً. وهي مقاومة لتغيير الـ pH الناتج عن التمديدات الطفيفة (مثلاً $H^+ \approx \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}}$). إلاّ محلولا الفسفات فهما فقط محلولان موقيان.

وتجدر الإشارة إلى أنه إذا تم تدريج خلية الكترود زجاجي / SCE بمحلول موقي معياري واستخدمت لقياس pH محلول آخر، فلن تقابل القراءة الجديدة القيمة المعيارية للمحلول الثاني تماماً بسبب كمون الاتصال السائل المتبقي.

وأكثر هذه المحاليل ملاءمة للتدريج في قياسات pH الدم هو المزيج KH_2PO_4-Na_2HPO_4 (pH 7.384 في 38°C) وتجري كثير من قياس pH الدم في الدرجة 38°C القريبة من درجة حرارة الجسم. وهكذا يتم الاستدلال على pH الدم.

11 - 13 الصحة في قياسات الـ pH :Accuracy of pH Measurements

تعتمد الصحة في قياسات الـ pH على الصحة التي تعطى بها فعالية أيون الهيدروجين في المحلول الموقي المعياري. وكما سلف ذكره، فإن هذه الصحة لا تتجاوز 0.01 ± واحدة pH بسبب محدودية حساب معامل فعالية أيون مفرد.

ويسبب كمون الاتصال السائل المتبقي محدودية ثابتة في الصحة حيث تعير الخلية بمحلول ما ثم تعين قيمة الـ pH المجهولة لمحلول آخر مختلف التكوين. وقد أشرنا إلى أن بالإمكان جعل كمون الاتصال السائل المتبقي هذا أصغرياً بالمحافظة على pH المحاليل وتكوينها أقرب ما يمكن بعضها من البعض. لذلك ينبغي تعيير الخلية في pH أقرب ما يمكن لقيمته في المحلول. ويكون الخطأ في التعيير عند pH بعيد كثيراً عن pH محلول الاختبار واقعاً ضمن المجال 0.01 إلى 0.02 واحدة pH، ولكنه قد يكبر حتى يصل إلى 0.05 واحدة pH في المحاليل القلوية الشديدة.

> يؤدي كمون الاتصال السائل المتبقي إلى محدودية في صحة قياسات الـ pH. درّج دائماً عند pH قريب من قيم pH المحلول الاختباري.

الجدول 11 - 2 قيم pH للمحاليل الموقية NIST [a]

	الموقي						
t, °C	تيتروكسالات[b]	طرطرات[c]	فثالات[d]	فوسفات[e]	فوسفات[f]	بوراكس[g]	ماءات الكالسيوم
0	1.666	–	4.003	6.984	7.534	9.464	13.423
5	1.668	–	3.999	6.951	7.500	9.395	12.207
10	1.670	–	3.998	6.923	7.472	9.332	13.003
15	1.672	–	3.999	6.900	7.448	9.276	12.810
20	1.675	–	4.002	6.881	7.429	9.225	12.627
25	1.679	3.557	4.008	6.865	7.413	9.180	12.454
30	1.683	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139	12.289
35	1.688	3.549	4.024	6.844	7.389	9.102	12.133
38	1.691	3.549	4.030	6.840	7.384	9.081	12.043
40	1.694	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068	11.984
45	1.700	3.547	4.047	6.834	7.373	9.038	11.841
50	1.707	3.549	4.060	6.833	7.367	9.011	11.705
55	1.715	3.554	4.075	6.834	–	8.985	11.574
60	1.723	3.560	4.091	6.836	–	8.962	11.449
70	1.743	3.580	4.126	6.845	–	8.921	–
80	1.766	3.609	4.164	6.859	–	8.885	–
90	1.792	3.650	4.205	6.877	–	8.850	–
95	1.806	3.674	4.227	6.886	–	8.833	–

a من R.G.Bates مجلة J.Res. Natf. Bur. Std, 179 (1962) A66

b 0.05 m من تيكستروكزالات البوتاسيوم (m تركيز مولي وزني) يحدث خطأ بسيط باستعمال التركيز المولي الحجمي.

c محلول معياري من طرطرات البوتاسيوم الهيدروجينية (25°C).

d 0.05 m من فتالات البوتاسيوم الهيدروجينية.

e 0.025 m من فسفات البوتاسيوم الثنائية الهيدروجين و0.025 m من فسفات البوتاسيوم الاحادية الهيدروجين.

f 0.008695 m من فسفات البوتاسيوم الثنائية الهيدروجين و0.03043m من فسفات الثنائية الصوديوم الهيدروجينية.

g 0.01m بوراكس.

h محلول معياري من ماءات الكالسيوم (25°C).

> إن المزائج الفسفائية هي الوحيدة التي تعد موقيات حقيقية. تتغير قيمة الـ *pH* بتغير درجة الحرارة بسبب تابعية قيم K_a لدرجة الحرارة.

يؤدي كمون الاتصال السائل المتبقي، بالإضافة إلى عدم اليقين في المحاليل الموقية المعيارية، إلى تحديد صحة قياس *pH* محلول مجهول إلى حوالي 0.02 ± واحدة *pH*. وقد يكون بالإمكان، مع ذلك، التمييز بين *pH* محلولين متماثلين بفروق لا تزيد عن 0.004 ± أو حتى 0.002 ± واحدة *pH*، بالرغم من أن الصحة في كل منهما لا تتجاوز 0.02 ± واحدة *pH*. ومثل هذا التمييز ممكن لأن كموني الاتصال السائل للمحلولين سيكونا عملياً متماثلين عندما يعبر عنهما بدلالة a_{H^+} الحقيقية. مثلاً إذا كانت قيمتا *pH* محلولي دم متقاربتين، فيمكن قياس الفرق بينهما بصحة تصل إلى 0.004 ± من الـ *pH* أما إذا كان الفرق كبيراً إلى حد ما، فإن كمون الاتصال السائل المتبقي سيزداد ويتعذر قياس الفرق بالصحة ذاتها. فمن أجل تمييز واحدة *pH* قدرها 0.02 قد لا يكون لتغيرات قوة التأين أهمية كبيرة، ولكنها تصبح مهمة من أجل التغيرات الأصغر من ذلك.

> لا تزيد صحة قياسات a_{H^+} كمونياً عن 5 %.

يقابل خطأً قدره 0.02 ± واحدة *pH* خطأً في a_{H^+} قدره 4.8 % ± (± 1.2 mV)*، ويقابل تمييز قدره 0.004 ± واحدة *pH* تمييزاً من a_{H^+} قدره 1 % ± (± 0.2 mV).

وإذا أجريت قياسات الـ *pH* في درجات حرارة غير التي جرى التعيير فيها، وبغرض تساوي العوامل الأخرى، فإن كمون الاتصال السائل سيتغير مع درجة الحرارة. مثلاً، ذكر، أن ارتفاعاً في درجة الحرارة من 25° إلى 38°C، يرافقه تغيراً قدره 0.76 mV + من أجل الدم و 0.55 mV - من أجل المحاليل الموقية. وهكذا ينبغي في الأعمال الدقيقة القيام بتعيير الخلية في درجة حرارة محلول الاختبار ذاته.

11 - 14 إجراء القياسات بمقياس *pH*: Measurements with the *pH* Meter

لقد سبق وذكرنا أنه بالنظر للمقاومة العالية للالكترود الزجاجي، يجب استعمال مقياس *pH* أو مقياس كهربائي لإجراء قياسات الكمون. وإذا قيس فرق الكمون مباشرة فتطبق المعادلة 11 ـ 40 أو 11 ـ 42 لحساب الـ *pH*. وتكون قيمة 2.303 RT/F في الدرجة 298.16 K (25°C) مساوية 0.05916، أما إذا استخدمت درجة حرارة مختلفة فينبغي تصحيح هذه القيمة بتناسب طردي مع درجة الحرارة.

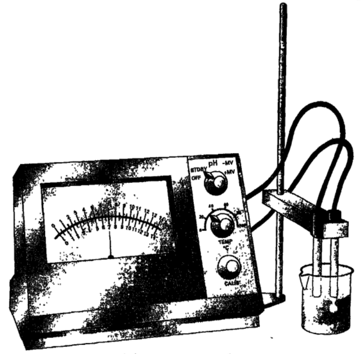
يظهر الشكل 11 ـ 11 مخطط مقياس *pH*. ويبدو سلم الكمون مدرجاً بواحدات *pH*، إذ تساوي كل واحدة *pH* مقدار 59.16 ميلي فولط في الدرجة 25°C (المعادلة 11 ـ 39). ويعدل مقياس الـ PH بمفتاح التدريج ليشير إلى *pH* المحلول الموقي. ثم يبدل المحلول المجهول بالمحلول الموقي وتقرأ قيمة الـ *pH* من السلم. تؤدي هذه الطريقة إلى تحديد الثابت k في المعادلة 11 ـ 40 ونقوم بالتعديل من أجل تعيين كمون عدم التناظر بالإضافة إلى الثوابت الأخرى المتضمنة في k.

* تبلغ استجابة الالكترود 59 ميلي فولط / *pH* في الدرجة 25°C.

يحتوي مقياس الـ pH على قرص لتعديل درجة الحرارة، يستطيع أن يغير استجابة الحساسية (mV/pH) لتكون مساوية 2.303RT/F. فمثلاً تساوي الحساسية 54.1 mV عند الدرجة 0°C و66.0 mV عند الدرجة 60°C. وتجدر الملاحظة أن هذا لا يعوض تغير pH المحاليل الموقية المعيارية مع درجة الحرارة، لذا تستخدم قيمة pH المحلول في درجة الحرارة المعطاة.

> يعدل مفتاح درجة الحرارة على مقياس الـ pH، T في الحد RT/nF، الذي يعين الميل في الخط الذي يعطي الكمون بدلالة pH المحاليل الموقية.

تبلغ دقة مقاييس الـ pH العادية ± 0.1 إلى ± 0.01 واحدة pH (6 ± إلى ± 0.6 mV) في سلم كامل مؤلف من 14 وحدة pH (حوالي 840 ميل فولط). ويمكن تحويل المقاييس لتقرأ مباشرة الميلي فولط. (بحساسية تساوي عادة 1400 mV للسلم



الشكل 11 -11 مقياس pH نموذجي

الكامل). أما مقاييس الـ pH ذات السلم الموسع، التي تضخم إشارة الكمون، فهي قادرة على قراءة تصل إلى 0.001 ± واحدة pH في سلم كامل يساوي 1.4 واحدة pH في الحالة النموذجية (140 mV على سلم الميلي - فولط)، ولتحقيق ذلك يجب أن يقرأ الكمون إلى 0.1 mV على الأقل.

عند قياس pH محلول موقي قريب من الاعتدال، تكون القراءات بطيئة لأن المحلول يكون سيء الاتزان، ويحتاج إلى وقت أطول للوصول إلى قراءة مستقرة. وينبغي تحريك المحلول لأن قسماً ضئيلاً من الزجاج يميل للانحلال، مما يجعل المحلول بجوار سطح الالكترود قلوياً (المعادلة 11 - 43 حيث يستبدل محلول NaOH بـ H_2O - مصدر الـ H^+).

11 - 15 قياس pH الدم: pH Measurement of Blood

إذا استعدنا ما ذكرنا في الفصل 6 ومفاده أن ثوابت توازن منظومات محاليل الدم الموقية تتغير مع درجة الحرارة، فإن pH الدم في درجة حرارة الجسم في الدرجة 37°C تختلف عنها في درجة حرارة الغرفة. لذلك حتى نحصل على قياسات لـ pH الدم ذات مغزى، ويمكن ربطها مع الشروط الفيزيولوجية الحقيقية، ينبغي إجراء القياسات عند 37°C، وأن لا تعرض

العينات إلى الجو. (كذلك يجدر التذكر أن pH محلول مائي معتدل في الدرجة 37°C تساوي 6.80، وهكذا يتغير سلم الحموضة بمقدار 0.20 واحدة pH).

ينبغي إجراء قياسات عينات الدم في درجة حرارة الجسم حتى تكون ذات مغزى.

وفيما يلي بعض القواعد المفيدة لإجراء قياسات pH الدم:

1 ـ درّج الالكترودات باستخدام محلول موقي معياري في 37°C، مع التأكد من اختيار قيمة مناسبة لـ pH المحلول الموقي في الدرجة 37°C، وضع زر درجة الحرارة على مقياس الـ pH عند 37° C (الميل = 61.5 ميلي فولط / pH). ومن المفيد استخدام محلولين معياريين للتدريج، بحيث يحصران قيمة pH العينة بأقرب ما يمكن، مما يضمن أن الالكترود يعمل بشكل جيد. كذلك، ينبغي موازنة الالكترودات في الدرجة 37°C قبل التدريج والقياس. إن كمون الالكترود المرجع الداخلي داخل الالكترود الزجاجي تابع لدرجة الحرارة، كذلك الأمر مع الآلية المعينة للكمون لدى سطح الغشاء الداخلي، كما أن كلاً من كموني الكترود SCE المرجع والاتصال السائل تابعان لدرجة الحرارة. (تجدر الملاحظة هنا أنه إذا أجريت قياسات الـ pH أو قياسات الكمون الأخرى في درجة أدنى من درجة حرارة الغرفة، فينبغي أن لا يحتوي الجسر الملحي أو الالكترود المرجع على KCl المشبع، بل محلولاً مركزاً منه، لأن KCl الصلب يترسب على شكل بلورات في الجسر ويزيد من مقاومته).

2 ـ يجب الحفاظ على عينات الدم بمعزل عن الهواء لتحاشي ضياع أو امتصاص CO_2. وينبغي إجراء قياس الـ pH خلال 15 دقيقة بعد جمع العينة، وإذا تعذر ذلك يجب إبقاء العينة في الجليد وإجراء القياس خلال ساعتين. وينبغي موازنة العينة عند الدرجة 37°C قبل القياس. (وإذا كان يجب إجراء قياس pCO_2 أيضاً، فليتم ذلك خلال 30 دقيقة).

3 ـ لمنع تعرض الالكترود للتغلف، تشطف العينة من الالكترود بمحلول ملحي بعد كل قياس. ويمكن إزالة طبقة الدم الرقيقة المتبقية بغمر الالكترود لبضع دقائق في محلول من 0.1 M NaOH، يتبعه محلول 0.1 M HCl ثم الماء أو محلول الملح.

وبشكل عام يؤخذ الدم الوريدي لقياسات الـ pH، وقد يحتاج لعينات من الدم الشرياني في بعض الاختبارات الخاصة: إن مجال حد الثقة 95 % (انظر الفصل 2) لـ pH الدم الشرياني يتراوح بين 7.13 إلى 7.45 (الوسطي 7.40) لجميع الأعمار والأجناس. وقد اقترح مجال من 7.37 إلى 7.42 لمن هم في وضع الراحة. وقد يختلف الدم الوريدي عن الدم الشرياني بمقدار يبلغ 0.03 واحدة pH ويمكن أن يتغير بتغير الوريد المسحوب منه الدم. ويكون pH سائل الكريات الحمراء بين الخلايا أدنى منه للمصورة بمقدار 0.15 إلى 0.23 وحدة pH.

11 - 16 قياسات الـ pH في المذيبات اللامائية:

pH Measurements in Nonaqueous Solvents

إن لقياسات الـ pH في المذيب اللامائي، عند تعيير الالكترود في محلول مائي، مغزى محدوداً بدلالة فعالية أيون الهيدروجين المحتملة، نظراً لنشوء كمون اتصال سائل مجهول، قد يكون كبيراً، بحسب المذيب. وتدعى القياسات الجارية بهذه الطريقة باسم "الـ pH الظاهرية" apparent pH. وهناك سلالم pH ومحاليل معيارية للمذيبات اللامائية اقترحت باستخدام طريقة مشابهة لطريقة المحاليل المائية. ولا علاقة لهذه السلالم بسلم الـ pH المائي ويستحسن العودة إلى كتاب Bates (المرجع 2) لمزيد من النقاش حول الموضوع.

11 - 17 الالكترودات الانتقائية الأيون: Ion-selective Electrodes

تم تطوير أنواع متعددة من الالكترودات الغشائية التي تتصف بأن كمون الغشاء فيها انتقائي تجاه أيون أو أيونات محددة، تماماً مثلما كان كمون الغشاء الزجاجي لالكترود زجاجي تقليدي انتقائياً تجاه أيونات الهيدروجين. تمتاز هذه الالكترودات بأهميتها في قياس الأيونات، لا سيما بتراكيز ضئيلة، و لا تتعرض هذه الالكترودات، عموماً، "للتسمم" بوجود البروتينات، كما هي الحال في بعض الالكترودات الأخرى، لذلك فهي أداة قياس مثالية في الأوساط الحيوية، لا سيما ما كان منها من نوع الكترودات الغشاء الزجاجي الانتقائية الأيون.

إن أياً من هذه الالكترودات ليس نوعياً لأيون محدد، ولكن لكل منها انتقائية معينة تجاه أيون أو أيونات محددة. ولذلك تدعى بشكل أنسب بالالكترودات الانتقائية الأيون (ISE) وليس الالكترودات النوعية الأيون، وهي تسمية خاطئة يستخدمها بعض الصانعين لأسباب واضحة.

الكترودات الغشاء الزجاجي: Glass Membrane Electrodes

تشبه هذه في بنيتها الكترود الـ pH الزجاجي. يمكن أن يؤدي تغير في بنية الغشاء الزجاجي إلى امتلاك الزجاج المميّه الفة متزايدة لمختلف الكاتيونات الأحادية التكافؤ مع الفة للبروتونات أدنى بكثير من الالكترود الزجاجي. ويصبح كمون الغشاء معتمداً على هذه الكاتيونات، وقد يكون ذلك عبر آلية تبادل أيوني مشابهة لتلك التي تظهر في الكترود الـ pH الزجاجي، أي أن كموناً حدياً ينشأ تحكمه الفعاليات النسبية للكاتيونات على سطح الهلام وفي المحلول الخارجي. إذ تؤدي زيادة فعالية الكاتيون إلى زيادة الشحنة الموجبة على الغشاء وبالتالي إلى زيادة موجبة في كمون الالكترود.

يشبه هذا النوع من الالكترودات في بنيته تلك المبينة في الشكل 11 - 7 ويكون محلول التعبئة الداخلي عادة ملح كلور الكاتيون الذي تكون استجابة الالكترود له أعظمية. ومع أن بنية الغشاء تتغيّر من وضع لآخر، يمكن تصنيف ثلاثة أنواع من الالكترودات الزجاجية:

> الكترود الـ pH الغشائي الزجاجي هو أقصى ما ينتهي إليه الالكترود الانتقائي الأيون.

1 - نوع الـ pH: وهو الكترود pH زجاجي تقليدي ذو انتقائية وفق الترتيب: $H^+ \ggg Na^+ > K^+, Rb^+, Cs^+ \; ... \gg Ca^{2+}$.

إن الاستجابة للأيونات الأخرى غير H^+ هي "الخطأ القلوي" الذي تحدثنا عنه سابقاً.

2 ـ النوع الحساس ـ للكاتيون: يستجيب بشكل عام للكاتيونات الأحادية التكافؤ، وتترتب انتقائية كالتالي:

$H^+ > K^+ > Na^+ > NH_4^+, Li^+ \; ... \gg Ca^{2+}$

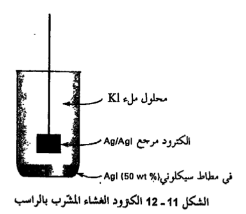
3 - النوع الحساس - للصوديوم: تترتب انتقائيته كما يلي: $Ag^+ > H^+ > Na^+ \gg K^+, Li^+, \; ... \gg Ca^{2+}$.

> يعد H^+ عامل تداخل شائع الاستعمال مع الالكترودات ISE، ولذلك ينبغي أن تكون الـ pH فوق قيمة حديّة، بحسب تركيز الأيون الرئيسية (الأيون قيد القياس).

تجدر الملاحظة أن جميع الالكترودات تستجيب لأيون الهيدروجين، ولكن استجابة النوعين الأخيرين أدنى من النوع الأول. ونتيجة لهذه الاستجابة يجب استخدام الالكترودات في قيمة pH عالية إلى حد تكون معه فعالية أيون الهيدروجين منخفضة بما يكفي لجعل الاستجابة تتحدد كلياً بواسطة الكاتيون المعني. ويتغير هذا الحد الأدنى من الكترود إلى آخر ومن أيون لأيون.

ويمكن استخدام الالكترود من النوع "الحساس للصوديوم" لتعيين فعالية أيون الصوديوم بوجود كميات محسوسة من أيون البوتاسيوم، فانتقائيته للصوديوم تربو بما يزيد عن 3000 ضعفاً عن انتقائيته للبوتاسيوم. ويمكن الحصول على

الكترودات زجاجية تزيد انتقائيتها للفضة عن الصوديوم بما يفوق 1000 ضعفاً. كما أن استعمال الالكترودات الزجاجية في النشادر السائل وأوساط الملح المصهورة ممكن عملياً.



الشكل 11 ـ 12 الكترود الغشاء المشرب بالراسب

الكترودات الراسب: Precipitate Electrodes

يبين الشكل 11 ـ 12 بنية الكترود راسب نموذجي. ويستخدم هذا النوع أساساً في قياس الأنيونات ولكنها تتصف عموماً ببطء الإستجابة وأنها عرضة للتسمم. يعلّق ملح لا عضوي ضئيل الإنحلال، انيونه هو الأنيون ذاته المراد تعيينه، في حامل خامل نصف مرن لتثبيت الراسب في مكانه. ويسمى مثل هذا الغشاء بالغشاء غير المتجانس أو المشرّب بالراسب. ويمكن لمادة الإسناد الخاملة أن تكون مطاط سيليكون أو بولي فينل كلوريد أو غيرها. مثلاً يتألف الغشاء في حالة الكترود اليود الانتقائي من 50 % وزناً من يود الفضة في مطاط السيليكون وسائل التعبئة هو محلول من يود البوتاسيوم، ويكون الالكترود المرجع الداخلي بالتالي، الكترود فضة / يود الفضة. ويمكن استخدام كبريتات البوتاسيوم مع ملح هالوجيني كمحلول تعبئة، إذ يستخدم الملح الهالوجيني لتحقيق كمون الكترود مرجع ثابت.

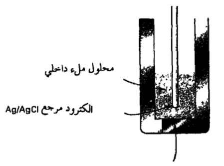
تناسب هذه الالكترودات قياس أيونات كل من اليود والبروم والكلور والكبريت. وتفضل الالكترودات الانتقائية الأيون على الكترود الفضة / هالوجين الفضة السلكي لأنها تمتلك حساسية أعلى تجاه أيون هالوجيني دون آخر وأنها غير حساسة لتداخلات الأكسدة ـ الإرجاع والتسمم السطحي.

ويحدّ من حساسية الكترودات الراسب قابلية انحلال رواسب الغشاء فيها. تبلغ قابلية انحلال يود الفضة 10^{-8} M ويمكن لأيون اليود أن يقاس حتى تركيز يصل في انخفاضه إلى 10^{-7} M أما قابلية ذوبان كلور الفضة فتساوي 10^{-5} M وهكذا فإن حد التعيين هنا أكبر بحوالي 1000 مرة منه مع اليود. كذلك تزداد الانتقائية تجاه أنيون معين دون آخر مع تناقص قابلية الإنحلال.

الكترودات الحالة الصلبة: Solid-State Electrodes

يبين الشكل 11 ـ 13 بنية هذه الالكترودات، وأكثر الأمثلة عليها نجاحاً هو الكترود الفلور. يتألف الغشاء من بلورة منفردة من فلور اللانثانيوم مطعمة بقليل من الاوربيوم (II) لزيادة ناقلية البلورة. إن قابلية انحلال فلور اللانثانيوم متدنية جداً، واستجابة هذا الالكترود لأيون الفلور نرنستية حتى 10^{-5} M، ثم تنقلب إلى استجابة لا نرنستية حتى (19 ppb!) 10^{-6} M. وتزيد انتقائية هذا الالكترود نحو الفلور 1000 ضعفاً عنها تجاه كل من الكلور والبروم واليود والنترات

والسلفات والفسفات الاحادية الهيدروجين والبيكاربونات، ونحو 10 أضعاف عنها تجاه أيون الهيدركسيل. ويبدو أن



الشكل 11 ـ 13 الكترود غشائي بلوري

الأيون الأخير يشكل التداخل الجدّي الوحيد: ويحدّ من مجال الـ pH تشكل حمض فلور الماء عند الطرف الحمضي وكذلك استجابة أيون الهيدروكسيد عند الطرف القلوي، ويقال أن مجالاً من الـ pH يتراوح بين 4 إلى 9 هو المجال الذي يجب أن يجري فيه القياس.

يعد الكترود الفلور الانتقائي الأيون الأكثر نجاحاً وفائدة، إذ أن تعيين الفلور صعب بعض الشيء في أغلب الطرق الأخرى.

وهناك محلول يفيد في إنقاص التداخل عند استعمال الكترود الفلور يتألف من مزيج من محلول خلات موقي في pH 5.0 إلى 5.5 ومن NaCl 1 M وسايكوهيكسيلين دي نتريلوتترا حمض الخل (CDTA). ويتوافر هذا المحلول تجارياً على شكل TISAB (محلول موقي لتصحيح قوة التأين الكلية). ويؤدي تمديد كل من محلول العينة والمحلول المعياري بالنسبة 1:1 بهذا المحلول إلى إعطاء خلفية قوة ـ تأين عالية والتغلب على الاختلافات المعتدلة في قوة التأين بين المحاليل. ونستطيع بذلك الحفاظ على كل من كمون الاتصال ومعامل الفعالية لأيون الفلور ثابتين بين محلول وآخر. ويوفر المحلول الموقي قيمة للـ pH ينخفض عندها تشكل حمض فلور الماء HF بشكل محسوس مع انعدام استجابة الهيدروكسيد. إن CDTA عامل مخلبي يشبه الـ EDTA، يتعقد مع الكاتيونات المتعددة التكافؤ مثل Al^{3+} ، Fe^{3+} و Si^{4+} والتي لولا ذلك كانت ستتعقد مع F^- مؤدية إلى تغيير فعالية الفلور.

يساعد TISAB في تعديل قوة التأين لمنع تعقّد Al^{3+} وFe^{3+} و Si^{4+} مع أيون الفلور.

ومن الكترودات الحالة الصلبة المفيدة نوع يعتمد على غشاء من Ag_2S. ويستجيب هذا الالكترود تجاه أي من Ag^+ أو S^{2-} حتى تركيز ينخفض إلى 10^{-8} M. وحد الكشف الأدنى هذا أكبر من أن يكون سببه قابلية انحلال Ag_2S ($k_{sp} = 10^{-51}$). ومن المحتمل أنه يعكس الصعوبات في تحضير محاليل شديدة التمديد وكذلك الامتزاز والانتزاز desorption من سطوح الالكترودات والوعاء المحتوي على المحلول. ويعد هذا الغشاء ناقلاً أيونياً جيداً ذا مقاومة منخفضة، ويمكن مزج Ag_2S مع أملاح فضة أو كبريت أخرى (التي قد تكون مقاومتها أعلى). جعله يستجيب لأيونات أخرى. مثلاً يستجيب غشاء مختلط من AgI/Ag_2S إلى أيون I^- بالإضافة إلى Ag^+ و S^{2-}، كما يستجيب غشاء مختلط من CuS/Ag_2S إلى Cu^{2+} بالإضافة إلى أيونات الغشاء الأخرى.

يكمن القصور الرئيسي لهذا النوع من الالكترودات الملحية المختلطة في أن قابلية انحلال الملح الثاني يجب أن تكون أكبر بكثير من انحلال Ag_2S، ولكن من جهة أخرى، ينبغي أن يكون انحلاله محدداً إلى درجة تجعل الكشف عن الأيون

المختبر غير مقتصر على تراكيز عالية منه فحسب. وطالما يحتوي الغشاء على ما يكفي من كبريت الفضة لإعطاء ممرات ناقلة من أيون الفضة عبر الغشاء، فإنه سيعمل كالكترود فضة. ويرتبط الكمون عندئذٍ بالأيون المجهول خلال سلسلة من لتوازنات مشابهة لتلك الموصوفة في حالة الكترود النوع الثاني أو النوع الثالث (المسألة 15)، أي أن المتوفر من Ag^+ محكوم بتوازنات قابلية الإنحلال. تتوافر أنواع أخرى من الكترودات Ag_2S المختلطة البلورة من أجل Cl^- و Br^- و SCN^- و CN^- و Pb^{2+} و Cd^{2+}. وتعاني هذه الالكترودات بالطبع من تداخلات الأيونات الأخرى التي تتفاعل مع Ag^+ (في حالة الكترودات الأنيونات) أو مع S^{2-} (في حالة الكترودات الكاتيونات).

الالكترودات سائل ـ سائل: Liquid-Liquid Electrodes

يبين الشكل 11 ـ 14 البنية الأساسية لهذا النوع من الالكترودات. "والغشاء" المحدد للكمون هنا عبارة عن طبقة من مبادل أيوني لا يمتزج بالماء، يثبته في مكانه غشاء مسامي خامل. يسمح الغشاء المسامي بالتماس بين محلول الإختبار والمبادل الأيوني ويُبقي الامتزاج أصغرياً. وهو إما غشاء مرن صنعي أو فيلم زجاجي ذو مسام. ويحتوي سائل التعبئة الداخلي على الأيون الذي يكون المبادل نوعياً بالنسبة له، يضاف له أيون هالوجين من أجل الالكترود المرجع الداخلي.

> يحتوي سائل تعبئة ISE عادة على ملح كلور للأيون الرئيسية، $CaCl_2$ من أجل الكترود Ca^{2+} و KCl من أجل الكترود K^+. يؤمن الملح الكلوري كمون الالكترود Ag/AgCl الداخلي.

وكمثال على هذا النوع، الالكترود الانتقائي للكالسيوم أن المبادل الأيوني هو مركب كالسيوم عضوي فسفوري. ويتحكم في حساسية الالكترود قابلية انحلال المبادل الأيوني في محلول الاختبار. وتكون الاستجابة نرنستية حتى تركيز 5×10^{-5} M، كما أن انتقائية الالكترود للكالسيوم تزيد 3000 ضعفاً عن الصوديوم أو البوتاسيوم و 200 ضعفاً عن المغنيزيوم و70 ضعفاً عن السترونشيوم.

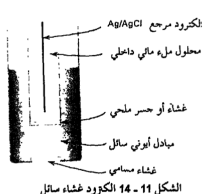
ويمكن استعمال الالكترود في مجال pH 5.5 إلى 11. وتترسب ماءات الكالسيوم فوق pH = 11. ولا يجب استعمال محلول موقي من الفسفات في قياسات الكالسيوم، لأن فعاليته ستنخفض بسبب التعقيد أو الترسيب. دلت التجربة على أن هذه الالكترودات ومثيلاتها من الكترودات الغشاء السائل تكون عادة عرضة للتسمم، في الموائع الحيوية مثلاً.

ويتوافر الكترود مبادل أيوني "ثنائي التكافؤ الكاتيوني" يستجيب إلى عدة كاتيونات. وتتماثل تقريباً استجابته نحو الكالسيوم والمنغنيزيوم ويفيد في قياس قساوة الماء. كما يتوافر الكترودات للرصاص والنحاس. وهناك أيضاً الكترودات انتقائية الأنيون من هذا النمط من أجل النترات وفوق الكلورات والكلور. وتعتمد جميعها على المبدأ نفسه، باستثناء استعمال مبادل أنيوني سائل عوضاً عن المبادل الكاتيوني.

يلخص الجدول 11 ـ 3 خصائص بعض من هذه الالكترودات الانتقائية الأيون المتوافرة تجارياً.

الكترودات الغشاء البلاستيكي / حاملة الأيون: Plastic Membrane/Ionophore Electrodes

ومن بين أنواع الالكترودات السهلة الاستعمال والتحضير نوع تستعمل فيه مادة حاملة للأيون محبة للمركبات العضوية lipophilic معتدلة. تتعقد هذه المادة انتقائياً مع الأيون المدروس، وتذوب في غشاء بلاستيكي طري. ويجب أن تكون حاملة الأيون محبة للعضويات (مقابل المحبة للماء) بحيث لا تنشطف leached من الغشاء عند التعرض للمحاليل المائية. أما الغشاء البلاستيكي فيصنع عادة من الـ PVC في أساسه (33 %)، مع 65 % من مادلة ملدّنة مثل 0 ـ نتروفنيل أثير (0 - NPOE) ونحو 1.5 % من حامل الأيون 0.5 % تتراكيس (P ـ كلورفنيل) بورات البوتاسيوم (KT_pClB)



الشكل 11 ـ 14 الكترود غشاء سائل

الجدول 11 ـ 3 الخصائص النموذجية لبعض الالكترودات الانتقائية الأيون التجارية

الالكترود	*مجال التركيز M*	*التداخلات الرئيسية*[a]
الكترودات تبادل أيوني سائل ـ سائل.		
Ca^{2+}	$10^0 - 10^{-5}$	Zn^{2+}(3); Fe^{2+}(0.8); Pb^{2+}(0.6); Mg^{2+}(0.1); Na^+ (0.003)
Cl^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	I^- (17); NO_3^- (4); Br^- (2); HCO_3^- (0.2); SO_4^{2-}, F^- (0.1)
كاتيون ثنائي التكافؤ	$10^0 - 10^{-8}$	Fe^{2+}, Zn^{2+}(3.5); Cu^{2+}(3.1); Ni^{2+}(1.3); Ca^{2+}, Mg^{2+}(1); Ba^{2+}(0.94); Sr^{2+}(0.54); Na^+(0.015)
BF_4^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	NO_3^- (0.1); Br^- (0.04); OAc^-, HCO_3^- (0.004); Cl^- (0.001)
NO_3^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	ClO_4^- (1000); I^- (20); Br^- (0.1); NO_2^- (0.04); Cl^- (0.004); CO_3^{2-} (0.0002); F^- (0.00006); SO_4^{2-} (0.00003)
ClO_4^-	$10^{-1} - 10^{-5}$	I^- (0.01); NO_3^-; OH^- (0.0015); Br^- (0.0006); F^-, Cl^- (0.0002)
K^+	$10^0 - 10^{-5}$	Cs^+ (1); NH_4^+ (0.03); H^+ (0.01); Na^+ (0.002); Ag^+, Li^+ (0.001)
الكترودات الحالة الصلبة[b]		
F^-	$10^0 - 10^{-6}$	Maximum level: $OH^- < 0.1\ F^-$
Ag^+ or S^{2-}	$10^0 - 10^{-7}$	$Hg^{2+} < 10^{-7}$ M

a يدل الرقم الموجود داخل قوسين على الانتقائية النسبية للأيون المتداخل وأيون الاختبار.

b تمثل التراكيز التداخلية المعطاة تراكيز التحمل الأعظمي.

لزيادة الناقلية وإنقاص تداخل الأنيونات المحبة للعضويات مثل SCN. إن أيون $(\phi Cl)_4B^-$ بحد ذاته محب للعضويات ويتنافر مع الأنيونات المحبة للعضويات الأخرى، والتي لولا ذلك، لاخترقت الغشاء وعاكست استجابة أيون المعدن. يحضر محلول هذه المكونات في مذيب مثل التتراهيدروفيوران (THF) ويصب في صحن زجاجي لتبخير THF فينتج عن ذلك الغشاء الذي يثبت على الالكترود، تماماً كما هو مبين في الشكل 11 ـ 12.

ولعل أكثر أمثلة هذا النوع من الالكترودات نجاحاً هو الكترود البوتاسيوم الانتقائي الأيون المتضمن حامل للأيون من الغالينومايسين. وهذا الأخير عبارة عن مضاد حيوي يوجد في الطبيعة مؤلف من خاتم من بولي ايتر حلقي ذي قفص من الأوكسجينات ضمن الخاتم، بحجم مناسب تماماً للتعقيد الانتقائي لأيون البوتاسيوم. وتزيد انتقائيته للبوتاسيوم بمقدار 10^4 ضعفاً عن الصوديوم.

ولعل من أهم حاملات الأيون وأكثرها فائدة في عدد من أيونات المعادن، لا سيما أيونات المعادن القلوية والقلوية الترابية هي الايترات التاجية crown ethers. وهذه عبارة عن مركبات ايتر حلقية معتدلة صنعية، يمكن تصنيعها حسب الطلب لتأمين القفص بالحجم المناسب اللازم لتعقيد الأيون المطلوب تعيينه بشكل انتقائي. توصل عادة سلسلة فحم هيدروجيني طويلة أو مجموعة فنيل لجعل المركب محباً للعضويات. ومثال ذلك المركب 14 ــ تاج ــ 4 ايتر المعطى في الشكل 11 ـ 15 الذي يمتلك انتقائية تجاه الليثيوم بوجود الصوديوم. ويشير الرقم 4 إلى عدد الأوكسجينات في الخاتم

الشكل (11 - 15) 14 - تاج - 4 إيتر الذي يربط انتقائياً أيوم الليثيوم

والرقم 14 يشير إلى حجم الخاتم. ويمتلك هذا الإيتر التاجي حجم قفص مناسب لتعقيد الليثيوم. ويعيق وجود مجموعات الفنيل الضخمة على المركب فراغياً، تشكيل المعقد 1:2 من الإيتر التاجي والصوديوم ويعزز انتقائية الليثيوم (معقد الليثيوم: الايتر في الشكل 1:1). وتكون النتيجة ازدياد الانتقائية لليثيوم بمقدار 800 ضعفاً. وقد جرى تحضير الالكترودات المعتمدة التاجية من أجل كل من الصوديوم والبوتاسيوم والكالسيوم والأيونات الأخرى. وقد اصطنعت حاملات الأيون ذات الأساس الأميدي التي تتعقد انتقائياً مع أيونات معينة. ويظهر الشكل 11 ــ 16 بعض حاملات الأيون التي تستخدم مع الالكترودات المعتمدة على الـ pH.

نال بدرسون جائزة نوبل لأعماله الرائدة على الايترات التاجية.

الكترودات السلك المطلي: Coated - Wire Electrodes

ذكر فرايز وزملاؤه أن الالكترودات الانتقائية الأيون يمكن تحضيرها بمجرد طلي سلك بغشاء الــ PVC الآنف الذكر لتحقيق التماس الكهربائي. وبينما يجب أن يكون سلك التماس من الناحية الترموديناميكية جيد الاتزان كمونياً (مثلاً الكترود من النوع الثاني)، فإن الأسلاك غير المطلية يمكن أن تقوم بالمهمة جيداً (مثلاً Ag, Cu, Pt). وهذه الالكترودات ملائمة وسهلة التحضير والاستعمال يجري بعد ذلك طلاء السلك بمحلول من مكونات الغشاء في THF ويترك المذيب كي يتبخر.

الالكترودات الأنزيمية: Enzyme Electrodes

يمكن للالكترودات الانتقائية الأيون التي تستخدم مترافقة مع الأنزيمات الثابتة أن تخدم كأساس لالكترودات إنتقائية تجاه ركازات substrates أنزيمية محددة. والأنزيمات هي عبارة عن بروتينات تحفز تفاعلات نوعية بدرجة عالية من التحديد. وتكون المتفاعلات هي الركازات. ويرد نقاش الأنزيمات وخصائصها بالتفصيل في الفصل 18.

ولنعتبر تفاعل حلمهة ركازة البولة بوجود أنزيم اليوراز :

$$NH_2CONH_2 + 2H_2O + H^+ \xrightleftharpoons{\text{اليوراز}} 2NH_4^+ + HCO_3^-$$

H^+ Na^+ Ca^{2+}

الشكل 11 ـ 16 حاملات أيون لـ H^+ وNa^+ وCa^{2+}

ويمكن تحضير الكترود البولة بتثبيت اليوراز في هلام ثم طليه على سطح الكترود زجاجي حساس للكاتيون (يستجيب للكاتيونات الآحادية التكافؤ). وعندما يغمر الالكترود في محلول يحتوي على البولة، تنتشر هذه الأخيرة إلى طبقة الهلام ويقوم الأنزيم بتحفيز تفاعل إماهتها وتشكيل أيونات الأمونيوم. وتنتشر أيونات الأمونيوم إلى سطح الالكترود حيث يستشعرها الزجاج الحساس للكاتيون لإعطاء قراءة الكمون. وبعد 30 إلى 60 ثانية يتم الوصول إلى قراءة مستقرة تكون عبر مجال عمل محدد، تابعاً خطياً للوغاريتم تركيز البولة. وبالاختيار المناسب للأنزيم المثبّت والالكترود يحصل على عدد آخر من الكترودات الأنزيم الانتقائية.

تتضمن الكترودات الأنزيم، الأنزيمات لتقيس ركازاتها.

آلية استجابة الغشاء: *Mechanism of Membrane Response*

لم تجر دراسة مستفيضة لآليات استجابة غشاء الالكترود الانتقائي الأيون، على العكس من الالكترود الزجاجي. ولا يعرف إلا القليل عن كيفية تعيين كموناتها. وما من شك في تشابه الآليتين، فالغشاء الفعال يحتوي عموماً على الأيون المعني مرتبطاً انتقائياً إلى مركّب في الغشاء، إما على شكل راسب أو معقد. أو أن الالكترود ينبغي أن تتم موازنته في محلول الأيون المجهول، حيث يرتبط الأيون أيضاً انتقائياً مع مركّب الغشاء. ويمكن مقارنة هذا مع مراكز SiO^-H^+ ــ على الكترود الـ pH الزجاجي. فعندما يغمس الالكترود الانتقائي الأيون في محلول الأيون المجهول ينشأ كمون حدّي عند السطح الفاصل بين الغشاء والمحلول الخارجي. والآلية المحتملة قد تكون أيضاً ميل الأيونات للهجرة باتجاه الفعالية الأدنى لإعطاء نوع من كمون الاتصال السائل. وستؤدي الأيونات الموجبة إلى شحنة موجبة وإلى تغير الكمون بالاتجاه الموجب، بينما تؤدي الأيونات السالبة إلى شحنة سالبة وإلى تغير الكمون بالاتجاه السالب.

يكمن سر نجاح صناعة الالكترودات الانتقائية الأيون إذن في إيجاد مادة ذات مراكز تبدي ألفة قوية للأيون المعني. وهكذا يظهر الكترود المبادل الأيوني السائل الكالسيومي انتقائية للكالسيوم أعلى من المغنيزيوم والصوديوم لأن لمبادل الفسفات العضوية الكاتيوني (بشكله المتحد مع الكالسيوم) الفة كيميائية عالية نحو أيونات الكالسيوم. تدخل أيونات الكالسيوم في التوازن التبادلي الأيوني لدى السطح الفاصل بين الغشاء والمحلول. ويعتمد الكمون على نسبة فعالية أيونات الكالسيوم في المحلول الخارجي إلى فعاليتها في طور الغشاء.

نسبة الانتقائية: *The Selectivty Ratio*

يتبع كمون الالكترود الانتقائي الأيون بوجود أيون مفرد معادلة تشبه تلك المعطاة في 11 ـ 38 من أجل الكترود الـ

pH الزجاجي ذي الغشاء:

لا تنس إشارة z

$$E_{ISE} = k + \frac{S}{z} \log a_{\text{أيون}} \qquad (44 - 11)$$

حيث تمثل S الميل (نظرياً يساوي 2.303 RT/F) و z هي شحنة الأيون بما فيها الإشارة. ويكون الميل عادة أصغر من الميل النرنستي ولكنه يقترب منه في حالة الكترودات الأيونات الأحادية. ويعتمد الثابت k علىطبيعة الالكترود المرجع الداخلي ومحلول التعبئة، وبنية الغشاء. ويعيّن بقياس كمون محلول أيون معلوم الفعالية.

مثال (11 - 6): يستخدم الكترود فلور لتعيين أيون الفلور في عينة ماء. تمدد المحاليل المعيارية والعينات بنسبة 1:10 بمحلول TISAB. من أجل محلول معياري 1.00×10^{-3} M (قبل التمديد) كانت قراءة الكمون بالنسبة للالكترود المرجع 211.3 mV - ومن أجل محلول معياري آخر 4.00×10^{-3} M، كانت 238.6 mV-. وكانت القراءة مع المحلول المجهول مساوية 226.5 mV -، ما هو تركيز أيون الفلور في العينة؟

<u>الحل:</u>

بما أن قوة التأين تبقى ثابتة بسبب التمديد بالمحلول المعدل لقوة التأين، فإن الاستجابة تتناسب مع $\log [F^-]$:

$$E = k + \frac{S}{z} \log [F^-] = k - S \log [F^-]$$

حيث z = -1 . نحسب أولاً S:

$$-211.3 = k - S \log (1.00 \times 10^{-3}) \qquad (1)$$

$$\underline{-238.6 = k - S \log (4.00 \times 10^{-3})} \qquad (2)$$

وبطرح (2) من (1):

$$27.3 = S \log (4.00 \times 10^{-3}) - S \log (1.00 \times 10^{-3}) = S \log \frac{4.00 \times 10^{-3}}{1.00 \times 10^{-3}}$$

$$27.3 = S \log 4.00$$

$S = 45.3$ mV (أقل بعض الشيء من القيمة النرنستية)

حساب k:

$$-211.3 = k - 45.3 \log (1.00 \times 10^{-3})$$

$$k = -347.2 \text{ mV}$$

ومن أجل المجهول:

$$-226.5 = -347.2 - 45.3 \log [F^-]$$

$$[F^-] = 2.16 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ليس هناك الكترود نوعي تماماً. يمكن بصورة مثالية إبقاء الجداء $K_{NaK} a_{Na^+}$ مهملاً بالمقارنة مع a_{Na^+}.

وإذا كان الالكترود في محلول يحتوي على مزيج من الكاتيونات (أو الأنيونات، إذا كان الالكترود حساساً للأنيون)، فإنه يمكن أن يستجيب إلى الكاتيونات الأخرى. لنفرض مثلاً أن لدينا مزيجاً من أيونات الصوديوم والبوتاسيوم والكترودا يستجيب لكليهما معاً. ينبغي أن تتضمن معادلة نرنست حداً إضافياً لفعالية البوتاسيوم:

$$E_{NaK} = K_{Na} + S \log (a_{Na^+} + K_{NaK} a_{k^+}) \qquad (45 - 11)$$

حيث يوافق الثابت K_{Na} ثابت معادلة نرنست من أجل الأيون الرئيسي، الصوديوم، لوحده. E_{NaK} هو كمون الالكترود في مزيج من الصوديوم والبوتاسيوم. K_{NaK} هو نسبة انتقائية الالكترود للبوتاسيوم إلى الصوديوم وهو يساوي مقلوب K_{KNa}، نسبة انتقائية الصوديوم إلى البوتاسيوم.

$$K_{NaK} = 1/K_{KNa}$$

يعين كل من K_{KNa} و K_{Na} بقياس كمون محلولين معياريين مختلفين يحتويان على البوتاسيوم والصوديوم ثم حل منظومة المعادلتين الآنيتين من أجل الثابتين. وبشكل آخر، يمكن أن يحتوي أحد المحلولين على الصوديوم وحده، وبالتالي يمكن تعيين K_{Na} من المعادلة 11 - 44.

يمكن أن نكتب المعادلات العامة من أجل مزيج الكاتيونين:

1- For A^+ and B^+:

$$E_{AB} = k_A + S \log (a_{A+} + k_{AB} a_{B+}) \qquad (46 - 11)$$

2 - For A^{2+} and B^+:

$$E_{AB} = k_A + \frac{S}{2} \log \left(a_{A2+} + K_{AB} a_{B+}^2\right) \qquad (47 - 11)$$

3 - For A^{2+} and B^{2+}:

$$E_{AB} = k_A + \frac{S}{2} \log \left(a_{A2+} + K_{AB} a_{B2+}\right) \qquad (48 - 11)$$

ويمكن كتابة معادلات مماثلة من أجل الالكترودات الانتقائية الأنيون.

والمعادلات السابقة أمثلة نوعية عن معادلة أكثر عمومية تسمى معادلة نيكولسكي:

$$E_{AB} = k_A + \frac{S}{z_A} \log \left(a_A + k_{AB} a_B^{z_A/z_B}\right) \qquad (49 - 11)$$

حيث z_A هي شحنة الأيون A (الأيون الرئيسي) و z_B شحنة الأيون B. وهكذا، فإن قياس الصوديوم بوجود الكالسيوم باستخدام الكترود أيون الصوديوم سيتبع العلاقة التالية:

$$E_{NaCa} = k_{Na} + S \log \left(a_{Na+} + k_{NaCa}\, a_{Ca2+}^{1/2}\right) \qquad (50 - 11)$$

يمكن مبدئياً، كتابة معادلات من أجل المزائج المتعددة المكونات. فمن أجل الكترود في مزيج من Ca^{2+} وMg^{2+} و H^+ نجد أن:

$$E_{CaMgH} = k_{Ca} + \frac{S}{2} \log \left(a_{Ca2+} + K_{CaMg}\, a_{Mg2+} + K_{CaH}\, a_{H+}^2\right) \qquad (51 - 11)$$

لا تطبق عملياً هذه المعادلات من أجل أكثر من مركبين بشكل دقيق، لذلك لا يلجأ إلى استخدام هذه الطريقة إلا فيما ندر. وبما أن جميع الالكترودات تستجيب بشكل أو بآخر إلى أيون الهيدروجين، لذلك يتم عملياً إبقاء فعالية أيون الهيدروجين منخفضة بحيث يكون الجداء $k_{CaH}\, a_{H+}^2$ في المعادلة 11 - 51 مهملاً بالمقارنة مع الحدين الآخرين ضمن القوسين.

تعين مقارنة $k_{CaH}\, a_{H+}^2$ مع a_{Ca2+} الحد الأدنى لـ pH الالكترود.

ويجدر التنويه بإحدى مشاكل نسب الانتقائية. فهذه النسب تتغير أحياناً مع التراكيز النسبية للأيونات لذا فهي غير ثابتة. لذلك يصعب استخدام نسبة الانتقائية في الحسابات المتضمنة مزيجاً من الأيونات. وهي مفيدة في استقراء الشروط التي يمكن فيها إهمال تداخلات الأيونات. فعملياً تعدل الشروط بحيث يكون الجداء $K_{AB}\, a_B^{z_A/z_B}$ مهملاً ويقتصر الأمر

على تطبيق معادلة نرنست البسيطة على الأيون المجهول. ويتم عادة تحضير منحني تعيير، وإذا وجد أيون متداخل فيمكن إضافته إلى المحلول المعياري بنفس التركيز الموجود في المحلول المجهول. وستكون النتيجة الحصول على منحني تعيير غير خطي ولكنه مصحح. ولا يمكن بالطبع استعمال هذه الطريقة إلا في حالة بقاء تركيز الأيون المتداخل ثابتاً تقريباً في العينات.

ويشرح المثال التالي كيفية استخدام نسبة الانتقائية في الحساب.

مثال (11 ـ 7): يستخدم الكترود حساس للكاتيون لتعيين فعالية الكالسيوم بوجود الصوديوم. ويبلغ كمون الالكترود في محلول من 0.010 M من $CaCl_2$ مقيساً بالنسبة لـ SCE، 195.5 mV+ وفي محلول يحتوي على 0.010 M من $CaCl_2$ و0.010 M من NaCl يساوي الكمون 201.8 mV. ما هي قيمة فعالية أيون الكالسيوم في المحلول المجهول إذا كان كمون الالكترود فيه يبلغ 215.6 mV بالنسبة لـ SCE، وفعالية أيون الصوديوم، التي عينت بالكترود انتقائي لأيون الصوديوم، تساوي 0.0120 M. افرض أن الاستجابة نرنستية.

الحل:

تبلغ قوة التأين لمحلول 0.0100 M من $CaCl_2$ 0.0300 وللمزيج 0.0400. لذلك من المعادلة 4 ـ 20 يكون معامل فعالية أيون الكالسيوم في محلول $CaCl_2$ النقي مساوياً 0.55، ولأيوني الكالسيوم والصوديوم في المزيج يكونان 0.51 و0.83 على التوالي. لهذا:

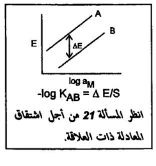
$$k_{Ca} = E_{Ca} - 29.58 \log a_{Ca^+}$$
$$= 195.5 - 29.58 \log (0.55 \times 0.0100)$$
$$= 262.3 \text{ mV}$$
$$E_{CaNa} = k_{Ca} + 29.58 \log (a_{Ca^{2+}} + k_{CaNa}\, a^2_{Na^+})$$
$$201.8 = 262.3 + 29.58 \log [0.51 \times 0.0100 + k_{CaNa} (0.83 \times 0.0100)^2]$$
$$K_{CaNa} = 47$$
$$215.6 = 262.3 + 29.58 \log (a_{Ca^{2+}} + 47 \times 0.0120^2)$$
$$a_{Ca^{2+}} = 0.0196 \text{ M}$$

الطرائق التجريبية في تعيين نسب الانتقائية: Experimental Methods for Determining Selectivity Ratios

توضح المناقشات السابقة التطبيق المثالي لمعادلة نيكولسكي. وكما ذكر قد لا تكون نسب الانتقائية ثابتة بالفعل، وتعتمد قيمتها المعينة على طريقة الحساب. تستخدم عادة طريقتان، طريقة المحلول المنفصل وطريقة المحلول الممتزج. وهناك شكل اختباري معدل للطريقة الأخيرة هو طريقة مضاهاة الكمون. وفيما يلي نقاش موجز لهذه الطرائق.

1 ـ طريقة المحلول المنفصل تحضر في هذه الطريقة منحنيات التعيير لكل أيون قيد الاختبار. ويفترض الحصول على منحنيات متوازية، بحيث تكون كمونات الأيون الرئيسي (إذا كان كاتيوناً) أكثر إيجابية. تُربط نسبة الانتقائية مع الفرق في الكمون بين المنحنين (انظر المسألة 21)، ونجد من أجل أيونين أحاديي التكافؤ:

$$-\log k_{AB} = \frac{E_A - E_B}{S} \qquad (52 - 11)$$



$-\log K_{AB} = \Delta E/S$

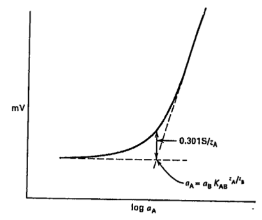
انظر المسألة 21 من أجل اشتقاق المعادلة ذات العلاقة.

حيث تقابلان E_A و E_B كموني الأيونين في تركيز ثابت والنسبة في الحالة المثالية هي فرق الكمون بين المنحنين المتوازين. ومن الواضح، أنه كلما كان الالكترود انتقائياً تجاه الأيون A، كان فرق الكمون أكبر (كان كمون الأيون B أصغر).

2 ـ طريقة المحلول الممتزج هناك طرائق قياس متعددة تستخدم محاليل ممزوجةمن أيونين وتستعمل عادة طريقة التداخل الثابت. لنأخذ مثلاً اختبار الكترود انتقائي لليثيوم بوجود أيون الصوديوم. يحضّر منحني تعيير الليثيوم بوجود تركيز ثابت من الصوديوم، مثلاً 140 ميلي مول، كما هو موجود في الدم. ينتج منحني مثل ذلك الذي تعطيه المعادلة 11 ـ 17. ففي القسم العلوي من المنحني يكون سلوك الالكترود نرنستياً تجاه أيون الليثيوم. ومع تناقص تركيز الليثيوم، يتأثر كمون الالكترود بشكل متزايد بالخلفية الثابتة من أيونات الصوديوم، أما في القسم الأسفل فيبدي الالكترود سلوكاً مختلطاً لليثيوم والصوديوم، وعندما يكون تركيز الليثيوم ضئيلاً جداً، تكون الاستجابة عائدة كلياً لأيون الصوديوم. (كمون خط الأساس).

> تمثل طرائق المحلول الممتزج بشكل أفضل شروط العينات الفعلية.

تستعمل إحدى الطريقتين لتقدير نسبة الانتقائية بالاعتماد على هذا المنحني. وتعتمد الطريقة الأولى على التعيين البياني للنقطة التي يستجيب فيها الالكترود بالتساوي إلى كل من الأيونين. ويقابل هذا القيمة الفعلية A الناتجة من



الشكل 11 ـ 17 منحني تعيير مثبت التداخل

استقراء الجزء الخطي من المنحني الذي يكون الكمون عنده مساوياً لكمون الخلفية العائدة لـ B (ويمثل ذلك تركيز A الذي يعطي قيمة الكمون التي توافق عدم وجود B أي إذا كان المنحني يتبع معادلة نرنست من أجل A). وبما أن كل أيون يسهم عند هذه النقطة بالتساوي في الكمون، يمكن أن تكتب (من المعادلة 11 ـ 49)

$$a_A = K_{AB}\, a_B^{z_A/z_B} \qquad (53 - 11)$$

أو

$$\boxed{K_{AB} = \frac{a_A}{a_B^{z_A/z_B}}} \qquad (54 - 11)$$

حيث a_B هو التركيز المثبت للأيون الثانوي و a_A هي فعالية A لدى التقاطع. فمثلاً، إذا كان تركيز الليثيوم في هذه النقطة 1.0 mM بوجود 150 mM من الصوديوم، فإن K_{LiNa} سيكون $1.00/150 = 6.7 \times 10^{-3}$، والالكترود أكثر انتقائية لأيون الليثيوم بمقدار 150 ضعفاً.

وتعتمد طريقة أخرى على النقطة النظرية للاسهامات المتساوية لكل أيون في الكمون. وتمثل المعادلة 11 ــ 44 الجزء الخطي من المنحني الأعلى المستقرأ، أي

$$E_A = k_A + \frac{S}{z_A} \log 2a_A \qquad (55 - 11)$$

أما الجزء غير الخطي من المنحني فتمثلة المعادلة 11 ــ 49. وعندما يسهم كلا الأيونين بالتساوي يكون $a_A = K_{AB}\, a_B^{z_A/z_B}$، وتصبح المعادلة 11 ـ 49:

$$E_{AB} = k_A + \frac{S}{z_A} \log 2a_A \qquad (56 - 11)$$

$$= k_A + \frac{S}{z_A} \log a_A + \frac{0.301\, S}{z_A}$$

ومن أجل الميل النرنسيتي في 25°C:

$$E_{AB} = k_A + \frac{S}{z_A} \log a_A + \frac{17.8}{z_A} mV \qquad (57 - 11)$$

تعني المعادلة 11 ـ 56 أن فعالية A التي تعطي الاستجابة نفسها التي تعطيها الخلفية B، يمكن إيجادها بيانياً من النقطة التي يكون فيها الفرق بين الخط المستقرأ والتجريبي مساوياً $0.301\, S/z_A$ mV، أي $17.8/z_A$ mV. ويساوي هذا من أجل الكترود أيون آحادي التكافؤ، 17.8 mV من أجل استجابة نرنستية. ومرة ثانية، تنطبق هنا المعادلة 11 ـ 54.

> تعطي a_A، التي يبتعد عندها الخط النظري عن التجريبي بمقدار 17.8 mV (من أجل z_A = 1) أو 8.9 mV (من أجل z_A = 2)، الاستجابة نفسها للخلفية a_B. عندها يكون $K_{AB} = a_A / a_B^{z_A/z_B}$.

وبالرغم من أن طريقتي الحساب هاتين نادراً ما تعطيان قيماً متماثلة لنسبة الانتقائية، فإن مبدأ الحساب هو ذاته، والقيم المحسوبة قابلة للمقارنة.

3 ـ طريقة مضاهاة الكمون: Matched Potential Method لا تعدو هذه الطريقة أن تكون محض تغيير اختياري لطريقة التداخل المثبت. إذ يمكن لقيم نسب الانتقائية العددية أن تتغير بتغير شروط المحلول، كالتراكيز النسبية للأيونات مثلاً. وتسمح طريقة مضاهاة الكمون للمحلل بالحصول على قيمة اختبارية في الشروط العملية للتحليل. لنفرض أننا بصدد معرفة تداخل أيون الصوديوم النسبي في الدم أثناء قياس أيون الليثيوم (تقريباً 1 mM) في المصل. يحدّد كمون مرجعي من أجل 140 mM من الصوديوم (التركيز في المصل)، ثم يقاس كمون محلول من 140 mM من كلور الصوديوم المحتوي على 1 mM من الليثيوم. فتكون زيادة الكمون عائدة لليثيوم. وأخيراً تقاس تراكيز متزايدة من كلور الصوديوم لمعرفة التركيز الإضافي من الصوديوم الموافق لاستجابة 1mM من الليثيوم. تعطي نسبة Li^+ (1mM) إلى زيادة من Na^+ نسبة الانتقائية التجريبية. فإذا أعطت مثلاً 240 mM Na^+ (زيادة قدرها 100 mM) الاستجابة نفسها، عندئذٍ تكون نسبة الانتقائية هي 1.0×10^{-2} (100 مرة أكثر انتقائية لليثيوم)

> تعطي هذه الطريقة التجريبية استجابات الأيونات النسبية في شروط المحلول التجريبية. ولا تؤخذ شحنة الأيون بالحسبان.

استعمال الالكترودات الانتقائية الأيون: Use of Ion - Selective Electrodes

تتصف معظم الالكترودات الانتقائية الأيون، كما هو الحال في الكترودات الـ pH الزجاجية، بمقاومة عالية. لذا ينبغي استعمال الكترومتر أو مقياس pH لإجراء القياسات.

> تخضع الالكترودات الانتقائية الأيون إلى محدودية الصحة ذاتها

> التي تصادف في الكترودات الـ pH. من أجل $z_A = 2$، تتضاعف الأخطاء لكل ميلي فولط واحد.

ويستخدم عادة مقياس pH ذو تدريج موسّع. ومن الضروري عادة القيام في البدء بمعالجة الالكترودات الانتقائية الأيون بنقعها في محلول الأيون المراد تعيينه.

وتنطبق هنا المشاكل ومحدودية الصحة ذاتها التي نوقشت في الـ pH والقياسات الكمونية المباشرة الأخرى.

ويتم عادة تحضير منحني تعيير بين الكمون وبين لغ الفعالية. وإذا كان المطلوب قياس التراكيز عندئذٍ نلجأ إلى طريقة تثبيت قوة التأين الموصوفة سابقاً (المعادلة 11 ـ 34). مثلاً يعين تركيز أيون الكالسيوم الحر في المصل بتمديد العينات والمحاليل المعيارية بمحلول 0.15 M NaCl ولا يقاس سوى الكالسيوم الحر وليس الجزء المعقد.

> تقيس الالكترودات الانتقائية الأيون فقط الأيون الحر.

وقد قُدّر معامل فعالية أيون الصوديوم في المصل البشري العادي، باستخدام الالكترودات الانتقائية الأيون، فكان مساوياً 0.001 ± 0.780، وكان في ماء المصل مساوياً 0.747 (يحتوي المصل على حوالي 96 ٪ من الماء حجماً). وتستخدم عادة محاليل معيارية من كلور البوتاسيوم وكلور الصوديوم لتعيير الالكترودات في تعيين البوتاسيوم والصوديوم في المصل. ويمكن تحضير محاليل بتراكيز 1.0 و10.0 و100.0 ميلي مول/ل بفعاليات تساوي 0.965 و 9.03 و77.8 ميلي مول/ل من أجل أيون الصوديوم في محلول كلور الصوديوم النقي، وبفعاليات تساوي 0.965 و9.02 و77.0 ميلي مول/ل من أجل أيون البوتاسيوم في محلول كلور البوتاسيوم النقي.

وتكون استجابة الالكترودات الانتقائية الأيون عادة بطيئة، ولابد من مرور وقت لا يستهان به قبل الوصول إلى قراءة توازنية. وتصبح الاستجابة أكثر بطءاً مع تناقص التركيز. ولكن بعض الالكترودات تستجيب بسرعة كافية بحيث يمكن أن تستعمل لمراقبة سرعات التفاعل.

يمكن تلخيص بعض محاسن ومساوئ الالكترودات الانتقائية الأيون وبعض المحاذير والمحدوديات في استعمالها كالتالي:

1 ـ إنها تقيس الفعاليات أكثر منها التراكيز. وهذه مزية فريدة، ولكن يجب استعمال عامل للحصول على التراكيز من القياسات. كما أنها عرضة للتداخلات من تأثيرات قوة التأين.

2 ـ إنها تقيس الأيونات "الحرّة" (أي القسم غير المرتبط مع المواد الأخرى) ويمكن للتداخل الكيميائي أن يحصل نتيجة للتعقيد أو "البرتنة" وما شابه ذلك.

3 ـ إنها ليست نوعية وهي لا تعدو عن أنها أكثر انتقائية تجاه أيون محدد، وبالتالي فهي عرضة للتداخل من قبل الأيونات الأخرى. وهي تستجيب لأيونات الهيدروجين ولذلك فهي محدودة بالـ pH.

4 ـ تعمل في المحاليل العكرة والملونة حيث تفشل طرق القياس الضوئي.

5 ـ استجابتها لوغارتمية، مما يؤدي إلى مجال عمل ديناميكي واسع، عادة بين أربع إلى ست مراتب. كذلك تؤدي الاستجابة اللوغارتمية إلى خطأ ثابت بشكل أساسي، ولكنه كبير نسبياً، وذلك عبر المجال العامل حيث تكون معادلة نرنست قابلة للتطبيق.

> يعطي لوغاريتم استجابة الالكترود مجالاً ديناميكياً متسعاً ولكن إلى حد ما على حساب الصحة.

6 ـ باستثناء المحاليل الممددة، تكون استجابتها سريعة بعض الشيء، ولا تحتاج إلى أكثر من 1 دقيقة للقياس. وتكون استجابة الالكترودات سريعة بما يكفي لاستخدامها في مراقبة العمليات التدفقية.

7 ـ تخضع الاستجابة إلى درجة الحرارة من خلال RT / nF.

8 ـ يمكن جعل أداة القياس قابلة للنقل من أجل الأعمال الحقلية، كما يمكن قياس عينات بحجم صغير (مثلاً 1 مل).

9 ـ لاتتأثر العينة أو تتخرب بالقياس.

10 ـ في حين تعمل بعض الالكترودات حتى تركيز 10^{-6} M، فإن كثيراً منها لايقوم بذلك، والالكترودات ليست أدوات فائقة الحساسية كما في بعض التقنيات الأخرى التي قد تبلغ حساسياتها 10^{-9} M أو أدنى.

11 ـ يلزم عادة القيام بتعييرها بين الحين والآخر.

12 ـ هناك عدد محدود من المحاليل الأولية المعيارية للفعالية، كما هي الحال بالنسبة لقياسات الـ pH *، والمحاليل المعيارية المستخدمة ليست "موقاة" من حيث الأيون المقيس. وقد تتسبب الشوائب، لا سيما في المحاليل المعيارية الممددة، في إعطاء نتائج خاطئة.

وبالرغم من بعض المحدودية، فقد أصبحت الالكترودات الانتقائية الأيون مهمة لأن فيها تحقيقاً لبعض أحلام المحلل الكيميائي بالحصول على سابر يكون نوعياً بالنسبة للمادة المقيسة، ولذلك لا يحتاج إلى أي تحضير للعينة أو إلى سوائل أخرى.

كيفية وصل الالكترود إلى جهاز قياس الكمون: Electrode Hookup to Potential Measuring Device

يوصل في القياسات الكمونية الالكترود المرجع إلى المأخذ الأسود، أو "الأرضي" في جهاز قياس الكمون، ويوصل الالكترود المشعر إلى المأخذ الأحمر. وهكذا تدل الإشارة (+ أو −) التي تظهر على سلم قراءة الكمون في الجهاز،على القطبية النسبية للالكترود المشعر بالنسبة للالكترود المرجع في الخلية. وفي هذه الشروط، بما أن $E_{خلية} = E_{مشعر} - E_{مرجع}$، يزداد فرق الكمون في الالكترود ISE الكاتيوني في الاتجاه الموجب بازدياد تركيز العينة المحللة (Na^+, H^+, ... إلخ)، أما فرق الكمون في الالكترود ISE الأنيوني فسوف يزداد في الاتجاه السالب (Cl^-, F^- ... إلخ) وذلك بالتوافق مع المعادلات المبينة في هذا الفصل. (ينبغي ملاحظة أنه في مقاييس الـ pH الحديثة، يوصل الالكترود الزجاجي أو الـ ISE إلى المربط العام لأن الالكترودات ذات المقاومة العالية للالكترود الزجاجي أقل عرضة لالتقاط الضجيج إذا ثبتت قريبة من الكمون الأرضي لمنبع الطاقة في المقياس. وعلى كل حال فإن الكمون الظاهر على المقياس يكون معكوساً، وبالتالي يحافظ على قراءة الالكترود المشعر بالنسبة للالكترود المرجع).

الأسئلة

1 ـ ما هو كمون الاتصال السائل؟ وكمون الاتصال السائل المتبقّي؟ كيف يمكن جعلهما أصغريين؟

2 ـ صف أنواع الالكترودات الانتقائية الأيون المختلفة. ضمن إجابتك بنية الالكترود والفروق بين الأغشية وفوائدها.

3 ـ ما هي نسبة الانتقائية؟ ناقش مغزاها وكيف تعين قيمتها؟

4 ـ ناقش محدودية الـ pH في الالكترودات الانتقائية الأيون.

5 ـ ما هو حامل الأيون.

6 ـ ما هو الإيثر التاجي؟ ما يمثل 16 ـ تاج ـ 6 إيثر؟

7 ـ ما هي معادلة نيكولسكي؟

---

* تتوافر معايير الفعالية كما في معايير الـ pH من المؤسسة الوطنية للمعايير والتقانة بالنسبة لبعض الأملاح مثل كلوريد الصوديوم.

مسائل:

الكمونات المعيارية

8 ـ يبلغ الكمون المعياري لالكترود Ag/AgBr مقدار 0.073 V. احسب جداء ذوبان بروم الفضة.

9 ـ تعاير عينة من الثيوسيانات بمحلول من الفضة. يبلغ الكمون عند نقطة النهاية 0.0202 V بدلالة SCE. احسب الكمون المعياري لـ $Ag^+ + e^- = Ag$ يبلغ K_{sp} لثيوسيانات الفضة 1.00×10^{-12}.

الخلايا الغلفانية

10 ـ من أجل كل من التفاعلات التالية، (1) افصل التفاعل إلى مكوناته من أنصاف التفاعل. (2) اكتب صيغة الخلية التي يمكن أن يحصل فيها التفاعل بالاتجاه المكتوب. (3) احسب كمون الخلية المعياري. (4) عين قطبية كل من الالكترودين في شروط التفاعل كما هو مكتوب.

(آ) $Ag + Fe^{3+} = Ag^+ + Fe^{2+}$

(ب) $VO_2^+ + V^{3+} = 2VO^{2+}$

(جـ) $Ce^{4+} + Fe^{2+} = Ce^{3+} + Fe^{3+}$

11 ـ من أجل الخلايا التالية، اكتب أنصاف التفاعلات الحاصلة لدى كل الكترود وكذلك تفاعل الخلية الكلية، واحسب كمون الخلية:

(آ) Pt, H_2 (0.2 جو) $|$ HCl (0.5 M) $|$ Cl_2 (0.2 جو) , Pt

(ب) $Pt|Fe^{2+}$ (0.005 M), Fe^{3+} (0.05 M), $HClO_4$ (0.1 M) $\|$ $HClO_4$ (0.1 M), VO_2^+ (0.001 M), VO^{2+} (0.002) M$|$Pt

قياسات الأكسدة والإرجاع الكمونية:

12 ـ ماذا ستكون كمونات أنصاف الخلايا التالية في الشروط المعيارية بدلالة الكترود الكالوميل المشبع؟

(آ) Pt / Br_2 (aq), Br^- ، (ب) $Ag / AgCl / Cl^-$ ، (جـ) $Pt / V^{3+}, V^{2+}$

13 ـ ماذا ستكون قيمة الكمون الملاحظ إذا وصل نصف التفاعل التالي بالكترود كالوميل مشبع؟

(تمثل الأرقام الفعاليات) Fe^{3+} (0.00200 M), Fe^{2+} (0.0500 M) $|$ Pt

14 ـ يعاير محلول يحتوي على 0.10 M من كل من أيون الكلور واليود بمحلول 0.10 M من نترات الفضة. (آ) احسب النسبة المئوية لأيون اليود المتبقي منحلاً عندما يبدأ كلور الفضة بالترسيب (ب) احسب كمون الكترود الفضة بدلالة SCE عندما يبدأ كلور الفضة بالترسيب. وقارن ذلك مع الكمون النظري الموافق لنقطة نهاية معايرة اليود. (جـ) احسب الكمون لدى نقطة نهاية معايرة الكلور. استخدم التراكيز في الحسابات.

15 ـ يكون كمون الالكترود $Hg | Hg - EDTA, N\text{-}EDTA, N^{n+}$ تابعاً للمعدن N^{n+} ويمكن أن نبين أنه كالتالي:

$$E = E^0_{Hg^{2+}, Hg} - \frac{2.303\,RT}{2F}\log\frac{K_{f\,(HgEDTA)}}{K_{f\,(NEDTA)}} - \frac{2.303\,RT}{2F}\log\frac{a_{NEDTA}}{a_{HgEDTA}} - \frac{2.303\,RT}{2F}\log\frac{1}{a_{N^{n+}}}$$

ينبغي أن يكون ثبات N-EDTA أقل من ثبات المركب Hg-EDTA (متمخلب شديد الثبات $K = 10^{22}$). ويمكن استعمال الكترود $Hg | Hg\text{-}EDTA$ لمراقبة N^{n+} أثناء المعايرة بالـ EDTA. اشتق المعادلة السابقة مبتدئاً بالكترود $Hg | Hg^{2+}$. تمثل هذه الكتروداً من النوع الثالث.

16 ـ يبلغ كمون الكترود الهيدروجين في محلول حمضي 0.465 V - عندما يقاس بالنسبة لـ SCE كالكترود مرجع. ماذا ستكون قيمة الكمون عندما يقاس بالنسبة لالكترود كالوميل نظامي (1 M KCl).

القياسات الكمونية للـ pH

17 ـ (آ) ما هي صحة قياس pH محلول مجهول؟ ما هي العوامل المحددة لذلك؟ ما هي هذه الصحة ـ احسبها ـ بدلالة الميللي فولطات المقيسة؟ وبدلالة النسبة المئوية للخطأ في فعالية أيون الهيدروجين؟ (ب) ما مقدار الدقة التي يمكن قياس الـ pH بها؟ ما مقدارها بدلالة الميللي فولطات المقيسة؟ وبدلالة النسبة المئوية للتغير في فعالية أيون الهيدروجين؟

18 ـ بلغ كمون الكترود زجاجي، لدى قياسه إزاء SCE في محلول موقي نظامي ذي pH = 7، مقدار 0.395 V. احسب pH المحلول المجهول الذي حصل من أجله على قراءات الكمون التالية (يتناقص الكمون مع ازدياد الـ pH).

(آ) 0.467 V

(ب) 0.209 V

(جـ) 0.080 V

(د) - 0.013 V

19 ـ احسب كمون الخلية المؤلفة من الكترود هيدروجين (P_{H_2} = 1جو) والكترود مرجع من الكالوميل المشبع (آ) في محلول 0.0010 M من HCl. (ب) في محلول 0.0010 M من حمض الخل. (جـ) في محلول يحتوي على حجمين متساويين من 0.10 M من حمض الخل و 0.10 M من خلات الصوديوم، افرض أن الفعاليات لا تختلف عن التراكيز.

20 ـ يمكن استعمال الكترود الكوينهدرون في تعيين الـ pH كمونياً. يشبع المحلول المراد قياسه بالكوينهدرون، وهو عبارة عن مزيج متساو من الكينون (Q) والهيدروكينون (QH)، ويقاس كمون المحلول باستخدام الكترود بلاتين. إن نصف التفاعل وكمونه المعياري هما كالتالي:

$$\text{Q} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{HQ} \qquad E^0 = 0.699\ \text{V}$$

كينون (Q)   هيدروكينون (HQ)

ما هو pH محلول مشبع بالكوينهدرون إذا كان كمون الكترود البلاتين في المحلول، مقيساً إزاء الكترود الكالوميل المشبع، يساوي 0.205 V -؟ افرض إن كمون الاتصال السائل يساوي الصفر.

قياسات الالكترود الانتقائي الأيون

21 ـ يمكن، بالاستناد إلى المعادلتين 11 ـ 44 و 11 ـ 46، من أجل الأيونات الأحادية الشحنة، تبيان أن $\log K_{AB} = (k_B - k_A)/S$. اشتق هذه العلاقة.

22 ـ يستخدم الكترود انتقائي الأيون لقياس تركيز أيون البوتاسيوم في محلول يحتوي 6.0×10^{-3} M من السيزيوم (فعالية). من الجدول 11 ـ 3 يستجيب الالكترود بالتساوي لأي من الأيونين ($K_{KCs} = 1$). فإذا كان الكمون بالنسبة لالكترود مرجع يساوي 18.3 mV - من أجل محلول 5.0×10^{-3} M من KCl و+20.9 mV في محلول العينة المجهولة، ما هي فعالية K^+ في العينة؟ افرض أن الاستجابة نرنستية.

23 ـ يعين تركيز النترات في سائل تصريف صناعي باستخدام الكترود انتقائي الأيون للنترات. تمدد العينات والمحاليل المعيارية بمقدار 20 ضعفاً بمحلول K_2SO_4 تركيزه 0.1 M للحفاظ على قوة تأين ثابتة. يعطي محلولان معياريان من النترات تركيزاهما 0.0050 M و 0.0100 M القراءتين 108.6 mV- و 125.2 mV- على التوالي. وتعطي العينة القراءة - 119.6 mV. ما هو تركيز النترات في العينة؟

24 ـ يعين تركيز فوق الكلورات في عينة تحتوي على 0.015 M من اليود باستخدام الكترود انتقائي الأيون لفوق الكلورات. تمدد العينات والمحاليل المعيارية بالنسبة 10:1 بمحلول 0.2 M من KCl للحفاظ على قوة التأين ثابتة. أعطى محلول معياري 0.0010 M من $KClO_4$ قراءة قدرها 27.2 mV-، ومحلول معياري 0.0100 M من KI قراءة قدرها 32.8 mV+. أما محلول العينة فأعطى القراءة 15.5 mV-. افرض أن الاستجابة نرنستية،واحسب تركيز فوق الكلورات في العينة.

25 ـ يقاس كمون الكترود زجاجي إحساس للكاتيون مقابل SCE. وقد بلغ هذا الكمون 113.0 mV في محلول يحتوي على كلور الصوديوم بفعالية 0.100 M. وبلغ 67.0 mV في محلول كلور البوتاسيوم بالفعالية نفسها. (آ) احسب نسبة الانتقائية لهذا الالكترود من أجل البوتاسيوم على الصوديوم باستخدام العلاقة المشتقة في المسألة 21. (ب) ماذا ستكون قيمة الكمون المتوقع في مزيج من كلور الصوديوم ($a = 1.00 \times 10^{-3}$ M) والبوتاسيوم ($a = 1.00 \times 10^{-2}$ M). افرض ان الاستجابة نرنستية.

26 ـ تعين نسبة الانتقائية لالكترود انتقائي الكاتيون لـ B^+ بالنسبة لـ A^+ بقياس محلولين يحتويان على فعاليات مختلفة للأيونين. حصل على قراءات الكمون التالية: (آ) 2.0×10^{-4} M من A^+ و 10^{-3} M 1.00 x من B^+، 237.8 mV+. (ب) 4.00×10^{-4} M من A^+ و 1.00×10^{-3} M من B^+، 248.2 mV+. احسب K_{AB}. تبلغ استجابة الالكترود 56.7 mV / مرحلة.

27 ـ يدرج الكترود زجاجي انتقائي الأيون باستخدام طريقة المحلول المنفصل من أجل استجابة الصوديوم واستجابة البوتاسيوم. ولمنحنيات التدريج ميل هو58.1 mV في العشرة ومنحني الصوديوم أكثر إيجابية من منحني البوتاسيوم بمقدار 175.5 V. فما هو K_{NaK} للالكترود؟

28 ـ تم تقييم تداخل الصوديوم لالكترود انتقائي الأيون للبوتاسيوم ذي أساس من الغالينومايسين باستخدام طريقة التداخل المثبت. ويحضر محلول تعيير بوتاسيوم بوجود 140 mM من الصوديوم. ينزاح القسم المستقيم الحاصل من استقراء الجزء الخطي عن المنحني التجريبي بمقدار 19.4 mV في تركيز بوتاسيوم قدره 1.5×10^{-5} M. فإذا كان الميل الخطي يساوي 57.8 mV في العشرة فما هو K_{NaK} للالكترود؟



الأكسدة - الإرجاع والمعايرات الكمونية

REDOX AND POTENTIONMETRIC TITRATIONS

تعد التحاليل الحجمية التي تعتمد على المعايرات بالعوامل المؤكسدة أو المرجعة كبيرة الفائدة في كثير من القياسات التحليلية. ويمكن إجراؤها إما باستخدام المشعرات البصرية أو بقياس الكمون بواسطة الكترود مشعر ملائم وإنشاء منحني معايرة كمونية. وسنقوم في هذا الفصل بنقاش منحنيات المعايرة بالأكسدة ــ الإرجاع المستندة إلى كمونات أنصاف التفاعل مع وصف لعمليات معايرة ممثّلة لهذا النمط من التفاعلات مع الإجراءات الضرورية للحصول على العنصر المطلوب تعينه في العينة في حالة الأكسدة الصحيحة المناسبة للمعايرة. كما نورد وضعاً للكيفية التي تنشأ فيها منحنيات المعايرة الكمونية بما في ذلك منحنيات المعايرة التفاضلية ومنحنيات غران. وفي البدء نقوم بمراجعة موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع، لأن التفاعلات الموازنة هي شرط لإجراء الحسابات الحجمية.

12 - 1 موازنة تفاعلات الأكسدة - الإرجاع: Balancing Reduction - Oxidation Reactions

تتطلب حسابات التحليل الحجمي معرفة التفاعل الموزون. لذلك نسوق فيما يلي مراجعة عامة عن موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع.

تستخدم طرق متنوعة لموازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع، وسوف نلجأ لاستعمال "طريقة نصف التفاعل". ففي هذه الطريقة يقسم التفاعل إلى جزأين: الجزء المؤكسِد والجزء المرجِع. ويقوم في كل تفاعل أكسدة ـ إرجاع عامل مؤكسد بالتفاعل مع عامل مرجع. ويُرجع العامل المؤكسِد في التفاعل بينما يتأكسد العامل المرجع. ويشكل كل منهما نصف تفاعل، حيث يمكن تجزئة التفاعل إلى نصفي التفاعلين هذين. وهكذا في التفاعل:

> هناك طرق متعددة في موازنة تفاعلات الأكسدة والإرجاع. استخدم أكثر الطرق المناسبة لك.

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

Fe^{2+} هو العامل المرجع وCe^{4+} هو العامل المؤكسِد. نصفا التفاعلين المقابلان هما:

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$$

و

$$Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$$

ولموازنة تفاعل الأكسدة ـ الإرجاع، يوازن في البدء كل من نصفي التفاعل. وينبغي أن لا يكون هناك ربح أو خسارة في الإلكترونات في محصلة التفاعل، وهكذا يضرب أحد نصفي التفاعل أو كلاهما بعامل (أو عوامل) مناسب، بحيث تحذف الإلكترونات عند جمع نصفي التفاعلين معاً. الخطوة الأخيرة هي جمع التفاعلين الناتجين.

ويمكن موازنة أنصاف التفاعلات بطرق عدة. وسنقدم وصفاً لطريقتين تتضمن الأولى تعيين التغير في حالة (حالات) الأكسدة للأنواع التي تتأكسد أو تُرجع، أي تغير الإلكترونات. أما الطريقة الأخرى فلا تحتاج إلى معرفة حالات الأكسدة المتضمنة. وقد قمنا بتطبيق الطريقتين على الأمثلة ذاتها للمقارنة. والخيار بين الطريقتين متروك للقارئ.

الموازنة باستخدام تغير الإلكترونات: Balancing Using the Electron Change

القواعد المتبعة في موازنة أنصاف التفاعلات وفق هذه الطريقة هي كالتالي:

1 ـ وازن عدد ذرات المادة التي تُرجع أو تتأكسد. يكتب نصف التفاعل في الاتجاه الذي يحصل وفقه في التفاعل الإجمالي.

2 ـ عين تغير الإلكترونات لنصف التفاعل بملاحظة التغير في حالة الأكسدة في كل ذرة ثم اضرب ذلك بعدد الذرات التي أرجعت أو تأكسدت. أضف الإلكترونات إلى الطرف الأيسر لنصف التفاعل إذا كان إرجاعاً وإلى الطرف الأيمن إذا كان أكسدة.

> ينبغي موازنة كل من نصفي التفاعل قبل جمعهما لإعطاء التفاعل الموازن.

3 ـ وازن الشحن بما في ذلك الإلكترونات بإضافة البروتونات إذا كان التفاعل يجري في وسط حمضي وأيونات الهيدروكسيل إذا كان يجري في وسط قلوي.

4 ـ وازن الأوكسجينات والهيدروجينات بإضافة جزيئات الماء إلى الطرف المناسب لنصف التفاعل.

وإذا لم تكن شروط الحموضة محددة، يمكن استنتاجها من الأنواع الكيميائية الموجودة في التفاعل (مثلاً NH_3 تقابل NH_4^+).

> انتبه إلى الكيمياء لدى إضافة H^+ أو OH^-. إذا تضمن التفاعل NH_3 فهو قلوي، أما إذا تضمن NH_4^+ فهو حمضي. لا يوجد Fe^{3+} في الوسط القلوي، $Cr_2O_7^{2-}$ توجد في الوسط الحمضي أما CrO_4^{2-} فتوجد في الوسط القلوي، وهكذا.

مثال (12 ـ 1): أكمل ووازن التفاعلات التالي:

(a) $H_2O_2 + MnO_4^- \rightarrow O_2 + Mn^{2+}$ (محلول حمض)

(b) $MnO_4^- + Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$ (قلوي ضعيف)

(c) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$

(d) $PbS + H_2O_2 \rightarrow PbSO_4$

الحل:

(a) باتباع الخطوات السابقة:

1 ـ $H_2O_2 \rightarrow O_2$ (يتأكسد الأوكسجين من 1 ـ إلى 0)

2 ـ $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2e^-$

3 ـ $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$

1 ـ $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$

2 ـ $MnO_4^- + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$

3 ـ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+}$

4 ـ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$$5(H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-)$$
$$2(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)$$
$$\overline{5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O}$$

(b) 1 - $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

2 - $MnO_4^- + 3e^- \rightarrow MnO_2$

3 - $MnO_4^- + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

4 - $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

1 - $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$

2 - $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2 + 2e^-$

3 - $Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2e^-$

4 - $Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 2e^-$

$$2(MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-)$$
$$3(Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 2e^-)$$
$$\overline{2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 5MnO_2 + 2H_2O}$$

(c) يتأكسد H_2O_2 (إلى O_2) ويرجع إلى (H_2O) في آن واحد معاً، وذلك في تفاعل تفاوت (disproportionation) :

يمكن لتفاعل ما أن يتأكسد وأن يرجع في الوقت ذاته.

1 - $H_2O_2 \rightarrow H_2O$ (يرجع كل أوكسجين من 1− إلى 2−)

2 - $H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

3 - $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ (يمكن استخدام H^+ أو OH^- لموازنة الشحنة)

من (a) أعلاه:

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$
$$\overline{2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O}$$

(d) تتأكسد S^{2-} إلى SO_4^{2-} ويرجع H_2O_2 إلى H_2O:

1 - $PbS \rightarrow PbSO_4$

2 - $PbS \rightarrow PbSO_4 + 8e^-$

3 - $PbS \rightarrow PbSO_4 + 8H^+ + 8e^-$

4 - $PbS + 4H_2O \rightarrow PbSO_4 + 8H^+ + 8e^-$

من (c) أعلاه:

$$4(H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O)$$
$$PbS + 4H_2O \rightarrow PbSO_4 + 8H^+ + 8e^-$$
$$\overline{PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O}$$

الموازنة دون معرفة حالات الأكسدة: *Balancing Without Konwledge of Oxidation States*

تتلخص قواعد موازنة نصف تفاعل ما بهذه الطريقة كالتالي:

1 - وازن عدد ذرات المادة المرجَعة أو المؤكسَدة. أدخل الذرات الأخرى التي قد تدخل في التفاعل دون أن تخضع للأكسدة أو الإرجاع (باستثناء الهيدروجين أو الأوكسجين). يكتب نصف التفاعل بالاتجاه الذي يحصل فيه فعلاً في التفاعل الإجمالي.

2 ـ وازن الأوكسجينات في نصف التفاعل بإضافة العدد اللازم من H_2O إلى الطرف المناسب.

3 ـ وازن الهيدروجينات في نصف التفاعل بإضافة العدد الصحيح من البروتونات (H^+) إلى الطرف المناسب. وإذا كان المحلول قلوياً فيضاف العدد المناسب من أيونات الهيدروكسيل (OH^-) إلى كل من طرفي نصف التفاعل لتعديل البروتونات المضافة قبلاً (يتحول كل بروتون H^+ إلى جزيء ماء، H_2O، أضف أو احذف جزيئات الماء الجديدة وفق ما هو موجود منها سابقاً.

4 ـ وازن الشحن بإضافة العدد الصحيح من الإلكترونات (e^-) على الطرف المناسب من نصف التفاعل.

تضاف الإلكترونات في هذه الطريقة في النهاية.

وعندما تكون الحموضة غير محددة، فيمكن استنتاجها من الأنواع الكيميائية الموجودة في التفاعل (مثلاً NH_3 إزاء NH_4^+).

بعد موازنة نصفي التفاعل وضرب كل منهما بالمثل المناسب يجمعان في معادلة واحدة. تحذف جميع المواد المتماثلة التي تقع على كل من طرفي المعادلة الناتجة، مثل البروتونات وأيونات الهيدروكسيل وجزيئات الماء والالكترونات وغيرها.

مثال (12 ـ 2): أكمل ووازن المعادلات التالية:

(a) $H_2O_2 + MnO_4^- \rightarrow O_2 + Mn^{2+}$ (محلول حمضي)

(b) $MnO_4^- + Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$ (محلول قلوي ضعيف)

(c) $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$

(d) $PbS + H_2O_2 \rightarrow PbSO_4$

<u>الحل:</u>

(a) بإتباع القواعد السابقة

1 ـ $H_2O_2 \rightarrow O_2$ (يتأكسد الأوكسجين من حالة الأكسدة 1- إلى 0)

2 ـ الأوكسجينات موازنة

3 ـ $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+$

4 ـ $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$

1 ـ $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+}$

2 ـ $MnO_4^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

3 ـ $MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

4 ـ $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

$$5(H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-)$$
$$\underline{2(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)}$$
$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(b) 1 ـ $MnO_4^- \rightarrow MnO_2$

2 ـ $MnO_4^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

3 ـ $MnO_4^- + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$

$MnO_4^- + 4H_2O \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 4OH^-$

$$MnO_4^- + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$$

- 4 $MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$

- 1 $Mn^{2+} \rightarrow MnO_2$

- 2 $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2$

- 3 $Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+$

$$Mn^{2+} + 2H_2O + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 4H_2O$$

$$Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

- 4 $Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 2e^-$

$$2(MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-)$$
$$3(Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O + 2e^-)$$
$$\overline{2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 4OH^- \rightarrow 5MnO_2 + 2H_2O}$$

(c) يتأكسد H_2O (إلى O_2) ويرجع (إلى H_2O)، بتفاعل تفاوت

- 1 $H_2O_2 \rightarrow 2H_2O$

- 2 $H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2H_2O$

- 3 الهيدروجينات موازنة

- 4 $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$

من (a) أعلاه:

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$
$$\overline{2H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H_2O}$$

(d) يتأكسد S^{2-} إلى SO_4^{2-}، ويرجع H_2O_2 إلى H_2O:

- 1 $PbS \rightarrow PbSO_4$

- 2 $PbS + 4H_2O \rightarrow PbSO_4$

- 3 $PbS + 4H_2O \rightarrow PbSO_4 + 8H^+$

- 4 $PbS + 4H_2O \rightarrow PbSO_4 + 8H^+ + 2e^-$

من (c) أعلاه:

$$4(H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O)$$
$$PbS + 4H_2O \rightarrow PbSO_4 + 8H^+ + 8e^-$$
$$\overline{PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O}$$

12 ـ 2 حساب ثابت توازن تفاعل:

Calculation of The equilibrium Constant of A Reaction

قبل أن نمضي في نقاش منحنيات المعايرة التي تستند إلى كمونات الأكسدة والإرجاع، لا بد لنا من معرفة كيفية حساب ثوابت توازن هذه التفاعلات من كمونات أنصاف التفاعل. يستخدم ثابت توازن التفاعل في حساب التراكيز التوازنية عند نقطة التكافؤ، وذلك ليحسب منه كمون نقطة التكافؤ. ونظراً لأن كمون الخلية يساوي الصفر عند

التوازن، فإن الفرق بين كموني نصف الخلية يساوي الصفر (أو أن الكمونين متساويان)، وأن معادلة نرنست لنصف التفاعل الأول تساوي معادلة نرنست للنصف الثاني. وعند الجمع بين المعادلتين يكون الحد اللوغارتمي هو نفسه لغ صيغة ثابت التوازن للتفاعل (انظر المعادلة 10 ـ 20 في الفصل 10)، الأمر الذي يسمح بحساب القيمة العددية لثابت التوازن. ينجم كل ذلك عن العلاقة بين الطاقة الحرة وثابت توازن التفاعل. نحصل من المعادلتين $\Delta G^0 = -RT \ln K$ و$\Delta G^0 = -nFE^0$ (الفصل 4) على:

لدينا عند نقطة التكافؤ تراكيز مجهولة ينبغي حسابها من K_{eq} ويتم ذلك بمساواة معادلتي نرنست لنصفي التفاعل، وتجميع حدود التراكيز لإعطاء صيغة K_{eq}، ثم نحل من أجل K_{eq} من ΔE^0.

$$-RT \ln K = -nFE^0 \qquad (1 - 12)$$

أو

$$E^0 = \frac{RT}{nF} \ln K$$

وتكون ΔG^0 سالبة من أجل التفاعل التلقائي وبالتالي E^0 موجبة.

مثال (12 ـ 3) احسب باستخدام نصف تفاعل السيريوم، الكمون (إزاء NHE) لدى إضافة 5 مل من محلول Ce^{4+} تركيزه 0.10 M إلى 5.0 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.30 M. قارن مع المثال 10 ـ 4.

<u>الحل:</u>

هذه هي المسألة في المثال 10 ـ 4 عندما استعملنا نصف تفاعل الحديد لحساب الكمون حيث كان كل من $[Fe^{2+}]$ و$[Fe^{3+}]$ معلومين. نبدأ هنا بمقدار من K يساوي ميلي مولFe^{2+} $0.30 \times 5.0 = 1.5$، ونضيف $5.0 \times 0.10 = 0.5$ ميلي مول من Ce^{4+}، ليتشكل 0.50 ميلي مول من كل من Fe^{3+} وCe^{3+} ويبقى مقدار 1.0 ميلي مول من Fe^{2+}:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

$$1.0{+}x \quad x \quad 0.50{-}x \quad 0.50{-}x$$

جميع الأرقام مقدرة بالميلي مول. نعين x لنتمكن من استعمال نصف تفاعل السيريوم. تتعين x بعد معرفة ثابت التوازن الذي نحصل عليه بمساواة كموني نصفي التفاعل. لدينا من أجل زوجي السيريوم ما يلي:

$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

$$E = 1.61 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

ومنه:

$$1.16 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 0.771 - 0.059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

$$0.84 = 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]\,[Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}]\,[Fe^{2+}]} = 0.059 \log K_{eq}$$

يتساوى كمونا نصفي التفاعل عند التوازن.

$$\frac{[Ce^{3+}]\,[Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}]\,[Fe^{2+}]} = 10^{0.84\,/\,0.059} = 10^{14.2} = 1.6 \times 10^{14} = K_{eq}$$

تجدر الملاحظة ان قيمة K_{eq} تدل على أن التفاعل يقع بعيداً إلى اليمين عند التوازن. وبما أن الحجوم قابلة للحذف،

فيمكن استخدام الميلي مولات بدلاً من الميلي مولات/ميلي ليترات:

$[Ce^{3+}] = 0.50 - x \approx 0.50$ ميلي مول

$[Ce^{4+}] = x$ ميلي مول

$[Fe^{3+}] = 0.50\text{-}x \approx 0.50$ ميلي مول

$[Fe^{2+}] = 1.0 + x \approx 1.0$ ميلي مول

لذلك:

$$\frac{(0.50\ \text{ميلي مول})(0.50\ \text{ميلي مول})}{(1.0\ \text{ميلي مول})(x\ \text{ميلي مول})} = 1.6 \times 10^{14}$$

$$x = 1.6 \times 10^{-15}\ \text{ميلي مول} \ (= 1.6 \times 10^{-18}\ M)$$

وهكذا يظهر لنا كم هو صغير تركيز السيريوم $[Ce^{4+}]$. ولكنه مع ذلك محدود، ويمكن بمعرفة تركيزه حساب الكمون من معادلة نرنست:

$$E = 1.61 - 0.059 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = 1.61 - 0.059 \log \frac{(0.50\ \text{ميلي مول})}{(1.0 \times 10^{-15}\ \text{ميلي مول})}$$

$$= 0.75\ V$$

وهو قريب من القيمة 0.753 V المحسوبة في المثال 10 ـ 4

يبدو جلياً أن الأسهل إجراء الحسابات باستخدام نصف التفاعل الذي تتوافر عنه معطيات أكثر، ومع ذلك لا بد من حساب كمون نصف التفاعل في سياق الحساب باستعمال نصف التفاعل الآخر. توضح الحسابات أن تراكيز جميع الأنواع في محلول المزيج عند التوازن تكون بحيث يتساوى كمونا نصفي التفاعل. ويلاحظ أن الكمون سيكون قريباً من الكمون المعياري (E^0) لنصف التفاعل الذي يكون التفاعل فيه بمقدار زائد، وهو في هذه الحالة Fe^{2+}.

يساوي الكمون تقريباً E^0 لنصف التفاعل الذي يكون المتفاعل فيه زائداً.

ونذكر هنا، أنه لا يشترط للمساواة بين معادلتي نرنست تساوي n في نصفي التفاعل. ومع ذلك يستحسن تعديل نصفي التفاعل إلى n واحدة قبل المساواة بين المعادلتين.

وعندما تكون التفاعلات بمقادير ستوكيومترية، عند نقطة التكافؤ مثلاً، فإن التراكيز التوازنية للأنواع تكون معلومة في أي من نصفي التفاعل، ولا بد من اللجوء إلى أسلوب حساب مشابه لما في المثال 12 ـ 3.

مثال (12 ـ 4): احسب كمون المحلول الناتج عن تفاعل 10 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.20 M مع محلول Ce^{4+} تركيزه 0.20 M.

الحل:

تتحول التفاعلات تقريباً بالكامل إلى ما يكافئها من Fe^{3+} وCe^{3+} بتركيز 0.10 M لكل منهما (بإهمال التفاعل العكسي الضئيل).

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

$$x \qquad x \qquad 0.1\text{-}x \quad 0.1\text{-}x$$

حيث x تمثل التركيز المولي لـ Fe^{2+} و Ce^{4+}، ويمكن لحساب الكمون إتباع أسلوب المثال 12 ـ 3 بحساب x ثم التعويض في معادلة نرنست لأي من نصفي التفاعل.

أما الأسلوب الأخر فهو كالتالي:

$$E = E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - \frac{0.059}{n_{Fe}} \log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}; \quad n_{Fe}E = n_{Fe}E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} - 0.059 \log\frac{x \text{ ميلي مول/مل}}{0.10 \text{ ميلي مول/مل}}$$

$$E = E^0_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - \frac{0.059}{n_{Ce}} \log\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}; \quad n_{Ce}E = n_{Ce}E^0_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - 0.059 \log\frac{0.10 \text{ ميلي مول/مل}}{x \text{ ميلي مول/مل}}$$

يلاحظ أن معادلتي نرنست لكلا النوعين مكتوبتان على شكل إرجاع، بالرغم من أن تفاعل أحد الأنواع هنا Fe هـو تأكسد وليس إرجاعاً. تجمع هاتان المعادلتان معاً ويحسب E، كمون كـل مـن نصفـي التفـاعل، وبالتـالي كمـون المحلـول المتوازن:

$$n_{Fe}E + n_{Ce}E = n_{Fe}E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + n_{Ce}E^0_{Ce^{4+}, Ce^{3+}} - 0.059 \log\frac{x \text{ ميلي مول/مل}}{0.10 \text{ ميلي مول/مل}} \cdot \frac{0.10 \text{ ميلي مول/مل}}{x \text{ ميلي مول/مل}}$$

$$E = \frac{n_{Fe}E^0_{Fe^{3+}, Fe^{2+}} + n_{Ce}E^0_{Ce^{4+}, Ce^{3+}}}{n_{Fe} + n_{Ce}} = \frac{(1)\ 0.77 + (1)\ 1.61}{1+1} = 1.19 \text{ V}$$

ويمكن تعميم هذه النتيجة لحساب E، عند وجود المتفاعلات بمقادير سـتكيومترية، (E عند نقطة التكافؤ في المعايرة) بالعلاقة:

$$E = \frac{n_1E^0_1 + n_2E^0_2}{n_1 + n_2} \qquad (2 - 12)$$

استخدم هـذه المعادلة لحسـاب كمون نقطة التكافؤ شريطة عـدم وجود أنواع متعددة الـذرات أو تعلق بالبروتون. انظر المسـألة 11 بشأن هذه الحالات.

حيث n_1 و E^0_1 قيمتا n والكمون المعياري لأحد نصفي التفاعل وn_2 و E^0_2 قيمتاهما للتفاعل الآخر. وهكـذا نـرى أن E هي متوسط قيمتي E^0 لنصفي التفاعل. وفي المثال السابق كان المتوسط بسيطاً لأن n تساوي الواحد في كل من نصفـي التفاعل.

لا تطبق هذه المعادلة سوى في التفاعلات التي لا تحتوي على أنواع متعددة الـذرات (مثـل $Cr_2O_7^{2-}$) والـتي ليـس فيهـا اعتماد على أيون الهيدروجين (أو عندما الـ pH تساوي الصفر). إذ تتضمن المعادلة في هذه الحالة حدوداً إضافية تتعلق بالـ pH والتراكيز (المسألة 11). ويمكن تطبيقها إذا كانت الكمونـات المستعملة هـي الكمونـات الصيغيـة، وذلـك مـن أجـل شروط محددة من الحموضة (انظر الفصل 10).

12 - 3 منحنيات المعايرة: Titration Curves

نعتمد في وصف منحنيات معايرات الأكسدة والإرجاع علـى فهمنـا لتوازنـات الأكسـدة والإرجـاع. فأشـكال هـذه المنحنيات يمكن استقراؤها من E^0 لنصفي تفاعل كل من المعاير والمادة المحلّلة. وتغير الكمون في المرور من أحد طرفي نقطة التكافؤ إلى الطرف الآخر يساوي تقريباً الفرق بين قيمتي E^0، أي أن الكمون يـقارب قيمة E^0 لنصف تفاعل العينة (المادة المحلّلة) قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ، ويقترب من كمـون نصـف تفـاعل المعـاير بعـد نقطة التكافؤ. لنعتبر معايرة 100 مـل مـن Fe^{2+} تركـيزه 0.1 M بمحلـول 0.1 M مـن Ce^{4+} في 1 M من HNO_3.

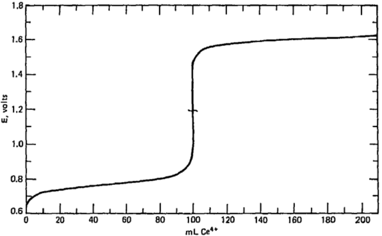
يساوي تغير الكمـون عنـد نقطة النهاية تقريباً ΔE^0 لنصفي تفاعل المتفاعل والمعاير.

بما أن كل ميلي مول من Ce^{4+} يؤكسد ميلي مول من Fe^{2+} لذا تقع نقطة النهاية عند إضافة 100 مل. ويبين الشكل 12 ـ 1 منحني المعايرة، الذي لا يعدو أن يكون سوى المنحني المرسوم بين كمون محلول المعايرة إزاء NHE، الذي اصطلح على أن كمونه صفر. ولقد رأينا في الفصل 11 أن بالإمكان قياس فرق الكمون بين نصفي خلية الأكسدة والإرجاع بواسطة الكترود خامل كالبلاتين في خلية كتلك الموضحة في الشكل 10 – 1. يدعى الالكترود المغمور في المحلول المعاير أو الاختباري "الالكترود المشعر" والآخر "الالكترود المرجع" الذي يبقى كمونه ثابتاً. ولذلك سيتغير كمون الالكترود المشعر بالنسبة للالكترود المرجع كما هو مبين في الشكل 12 ـ 1. يرسم هنا الكمون إزاء NHE بدلالة حجم كاشف المعايرة، بشكل مشابه لرسم pH المحلول بدلالة حجم الكاشف في معايرة حمض بأساس أو رسم pM بدلالة حجم الكاشف في معايرات الترسيب أو التعقيد.

يرافق الالكترود المشعر تغيرات الكمون طيلة المعايرة.

والذي يتغير مع التركيز في معايرات الأكسدة والإرجاع، هو الكمون أكثر منه الـ pH. ففي بدء المعايرة، ليس لدينا سوى محلول Fe^{2+}، لذا لا يكون بمكنتنا حساب الكمون. وحالما تضاف النقطة الأولى من محلول المعايرة، يتحول مقدار معلوم من Fe^{2+} إلى Fe^{3+} وبالتالي تعرف النسبة $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$. وهكذا يمكن حساب الكمون من معادلة نرنست لهذين الزوجين. وسوف يكون هذا الكمون بجوار قيمة E^0 لهذين الزوجين (العينة) قبل الوصول إلى نقطة النهاية.

وبما أن $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$ تساوي الواحد في منتصف المعايرة و $\log 1 = 0$، فإن الكمون يساوي E^0 عند هذه النقطة من المعايرة. ولا يصح هذا إلا إذا كان نصف التفاعل متناظراً. ففي نصف التفاعل $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$، يكون $[I^-]$ ضعف $[I_2]$ في



الشكل 12 ـ 1 منحني معايرة 100 مل من 0.1 M من Fe^{2+} بمحلول 0.1 M من Ce^{4+}.

منتصف المعايرة. وتكون قيمة النسبة $[I^-]^2/[I_2] = (2)^2/(1) = 4$، لذا يكون الكمون أصغر من E^0 بمقدار $-0.059/2 \log 4$ أي بمقدار -0.018 V.

تسود عند نقطة تكافؤ المعايرة التي نحن بصددها الشروط التالية:

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

$$x \quad\quad x \quad\quad C\text{-}x \quad C\text{-}x$$

حيث يمثل C تركيز Fe^{3+}، وهو معلوم لأن جميع Fe^{2+} يتحول إلى Fe^{3+} (x مهملة بالمقارنة مع C). نواجه الآن مجهولاً في كلا نصفي التفاعل، لذا ينبغي أن نعين قيمة x بالمساواة بين معادلتي نرنست، كما في المثال 12 ـ 3. يمكن

بعدئذٍ حساب الكمون من أي من نصفي التفاعل. أو يمكن بطريقة أخرى، استخدام المعادلة 12 ـ 2 لأن هذا التفاعل متناظر.

أما بعد نقطة التكافؤ فلدينا زيادة من Ce^{4+} ومقدار مجهول من Fe^{2+}. ونظراً لتوافر معلومات أكثر عن نصف التفاعل Ce^{4+}/Ce^{3+}، فمن الأسهل حساب الكمون من معادلة نرنست لهذين الزوجين ويلاحظ هنا، مع وجود زيادة من المعاير أن الكمون يقع بالقرب من E^0 للمعاير. وعند بلوغ نسبة 200% من المعايرة، تصبح $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}] = 1$ وتكون E هي E^0 لزوجي السيريوم.

تحتاج نقطة النهاية كي تكون حادة إلى تغير كمون قدره 0.2 V

يوضح المثال التالي أن مقدار انقطاع نقطة النهاية يتعلق مباشرة بالفرق بين قيمتي E^0 لنصفي تفاعل العينة والمعاير. ويشترط أن يكون الفرق 0.2 V- على الأقل لتكون نقطة النهاية حادة.

لقد بينا في الشكل 12 ـ1 نقطة التكافؤ لهذه المعايرة. ونظراً لأن التفاعل متناظر فإن نقطة التكافؤ (نقطة التواء المنحني ـ النقطة الأكثر انحداراً) تقع عند نقطة منتصف الجزء الصاعد من المنحني. أما في المعايرات اللامتناظرة فسوف تنزاح نقطة الالتواء عن نقطة المنتصف. ففي معايرة Fe^{2+} بـ MnO_4^- يقع الجزء الأكثر انحداراً قريباً من قمة الانقطاع، وذلك لأن استهلاك التفاعل للبروتونات يجعله لا متناظراً.

مثال (12 ـ 5): احسب الكمون كتابع لحجم المعاير في معايرة 100 مل من 0.100 M من Fe^{2+} لدى إضافة 10 و 50 و100 و200 مل من محلول سيريوم Ce^{4+} تركيزه 0.10 M.

<u>الحل:</u>

تفاعل المعايرة هو

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

10.0 مل: ميلي مول Ce^{4+} مضاف = 0.100 M ×10.0 مل = 1.00 ميلي مول

ميلي مول Fe^{3+} متشكل = ميلي مول Fe^{2+} متفاعل = 1.00 ميلي مول

ميلي مول Fe^{2+} باقي = 0.10 M ×100 مل − 1.00 ميلي مول = 9.0 ميلي مول Fe^{3+}

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{9.0}{1.00} = 0.715\ V$$

50 مل: يتحول نصف كمية Fe^{2+} إلى Fe^{3+} (5.0 ميلي لكل منهما)

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{5.00}{5.00} = 0.771\ V$$

100.0 مل: $10.0 - x \approx 10.0$ ميلي مول Fe^{3+}

$x =$ ميلي مول Fe^{2+}

$10.0 - x \approx 10.0$ ميلي مول Ce^{3+}

$x =$ ميلي مول Ce^{4+}

نحل من أجل x. وبما أن حساباتنا تجري عند الوصول إلى التوازن بين نصفي التفاعل، فإن معادلتي نرنست متساويتان:

$$0.711 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 1.61 - \frac{0.059}{1} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

$$-0.84 = -0.059 \log \frac{[Fe^{3+}]\,[Ce^{3+}]}{[Fe^{2+}]\,[Ce^{4+}]} = -0.059 \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = 1.7 \times 10^{14}$$

وبتعويض K_{eq} والحل من أجل x (تستعمل الميلي مولات، لأن الحجوم تحذف) نجد أن:

$$\frac{(10.0)\,(10.0)}{(x)\,(x)} = 1.7 \times 10^{14}$$

ميلي مول Ce^{4+} = ميلي مول Fe^{2+} $x = 7.7 \times 10^{-7}$

نستخدم أياً من نصفي التفاعل لحساب الكمون:

$$E = 0.771 - 0.059 \log \frac{7.7 \times 10^{-7}}{10.0} = 1.19\ V$$

قارن هذه القيمة مع الكمون المحسوب في المثال 12 ـ 4. حاول حساب هذا الكمون باستخدام معادلة نرنست لـ Ce^{4+}/Ce^{3+}. لاحظ أن هذا الكمون يقع في المنتصف بين قيمتي E^0 الاثنتين.

200 مل: لدينا 100 مل زيادة من المعاير (Ce^{4+})، ومن الأسهل في هذه الحالة استخدام نصف التفاعل Ce^{4+}/Ce^{3+}.

ميلي مول Ce^{3+} $= 10.0 - X \approx 10.0$

ميلي مول Ce^{4+} = 0.10 M X 100 مل $+ x \approx = 10.0$ ميلي مول

$$E = 1.61 - 0.059 \log \frac{10.0}{10.0} = 1.61\ V$$

[كان بإمكاننا حساب هذا الكمون باستخدام نصف التفاعل Fe^{2+}/Fe^{3+}، وذلك بحساب x ($[Fe^{2+}]$) من K_{eq} كما مر سابقاً].

أما في التفاعلات اللامتناظرة، فينبغي تتبع أثر النسبة التي تتفاعل وفقها المركبات الكيميائية. كذلك ينبغي حساب تغير $[H^+]$ في حالة استهلاك او إنتاج البروتونات أثناء التفاعل.

مثال (12 ـ 6): احسب مقدار الكمون في نقطة التكافؤ في معايرة 100 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.100 M بمحلول حجمه 100 مل من MnO_4^- تركيزه 0.0200 M وذلك بوجود 0.500 M من H_2SO_4.*

الحل:

$$Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$x \qquad {}^{1}/_{5}x \qquad c\text{-}x \qquad {}^{1}/_{5} - {}^{1}/_{5}x$$

ميلي مول Fe^{3+} = 0.100 M X 100 مل $- x \approx 10.0$

ميلي مول Fe^{2+} = x

ميلي مول Mn^{2+} $= 1/5\ (10.0) - 1/5\ x \approx 2.00$

ميلي مول MnO_4^- = 1/5 x

تابع أثر الميلي مولات والنسبة التي تتفاعل بموجبها المركبات. يتفاعل مول واحد من Fe^{2+} مع 1/5 مول من MnO_4^-.

نحل من أجل x بالمساواة بين معادلتي نرنست الاثنتين (هما متساويتان لأننا في وضع التوازن). نضرب نصف التفاعل

---

* يكون البروتون الثاني في محلول 0.5 M من H_2SO_4 متفككاً بنسبة لا تتجاوز 2 % (احسب من ثابت التأين وانظر النتيجة!) ولكننا سنفترض للبساطة، أنه كامل التأين ليعطي H^+ بتركيز 1 M.

Fe^{2+}/Fe^{3+} بـ 5 لجعل الالكترونات متساوية:

$$0.771 - \frac{0.059}{5}\log\frac{[Fe^{2+}]^5}{[Fe^{3+}]^5} = 1.51 - \frac{0.059}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\,[H^+]^8}$$

$$-0.74 = -\frac{0.059}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]\,[Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-]\,[Fe^{2+}]^5[H^+]^8} = -\frac{0.059}{5}\log K_{eq}$$

$$K_{eq} = 5._0 \times 10^{62}$$

بدأنا بـ 1.00 x 100= 100 ميلي مول من H^+. استهلكنا 8 ميلي مول لكل 5 ميلي مول من $Fe2+$ المتفاعلة (ميلي مول 16.0 = 8/5 x 10.0 =). لذلك يتخلف 84 ميلي مول من H^+ في 200 مل، أو 0.42M. يمكن استخدام الميلي مولات، من أجل الأنواع الأخرى، لأن الحجوم تحذف.

يجب حساب تركيز H^+ بعد التفاعل.

$$\frac{(2.00)\ (10.0)^5}{(\frac{1}{5}x)(x)^5(0.42)^8} = 5._0 \times 10^{62}$$

$x = 1.1 \times 10^{-9}$ Fe^{2+} ميلي مول من؛ MnO_4^- ميلي مول من = $1/5\ (1.1 \times 10^{-9})$

$= 2.2 \times 10^{-10}$

استعمل أياً من نصفي التفاعل لحساب الكمون:

$$E = 0.771 - 0.059\log\frac{1.1 \times 10^{-9}}{10} = 1.35_9\ V$$

تساوي E^0 للزوجين MnO_4^- / Mn^{2+} مقدار 1.5 V. يلاحظ أن التحول الذي يقع في المنتصف بين قيمتي E^0 هو 1.41 V. لذلك تقع نقطة التكافؤ (نقطة الالتواء) لهذا التفاعل اللامتناظر أقرب إلى زوجي المعاير ومنحني المعايرة لا تناظر.

12 - 4 تعيين نقطة النهاية: Detection of the End Point

تعين نقطة النهاية بقياس الكمون بالكترود مشعر (الفصل 11) بالنسبة إلى الكترود مرجع ورسم هـذا الكمـون بدلالـة حجم المعاير. وقد يكون أكثر ملاءمة، كما في المعايرات الأخرى، استعمال مشعر بصري وهناك ثـلاث طرائـق مستعملة مع المشعرات البصرية.

الاشعار الذاتي : Self-Indication

إذا كان المعاير شديد التلون، فيمكن بالاعتماد على لونه تعيين نقطة نهاية المعـايرة. فمثـلاً يكـون لـون محلـول مـن 0.02 M من برمنغنات البوتاسيوم بنفسجياً غامقاً، ويكون محلوله الممدد زهرياً، أما المحلول الناتج عـن إرجاعهـا إلى Mn^{2+} فيكون عديم اللون تقريباً. وعند المعايرة بالبرمنغات، يلاحظ زوال لون MnO_4^- البنفسجي أثناء المعايرة بهـا فـور إضافتهـا وذلك لأنها ترجع إلى Mn^{2+} العديم اللون. وحال انتهاء المعايرة تكسب القطرة الضئيلة مـن MnO_4^- الزائـدة المحلـول لونـاً زهرياً مما يدل على انتهاء التفاعل. ومن الواضح أن نقطة النهاية لا تقع عند نقطة التكافؤ ولكـن بعدهـا بجـزء صغـير مـن القطرة، وبخطأ صغير يمكن تصحيحه بإجراء معايرة مماثلة لمحلول شاهد أو يمكن أن تؤخذ بالحسبان أثناء التعيير.

مشعر النشاء: Starch Indicator

يستخدم هذا المشعر في المعايرات المتضمنة اليود. فالنشاء يشكل معقداً حسن الثبات مع I_2 ذا لون أزرق غامق، نتيجة

تفاعل شديد الحساسية مع أثر من اليود مهما كان ضئيلاً. ولدى معايرة المركبات المرجعة باليود يبقى المحلول عديم اللون حتى الوصول إلى نقطة التكافؤ، إذ تؤدي بعدها إضافة كسر ضئيل من القطرة إلى ظهور اللون الأزرق في المحلول.

مشعرات الأكسدة والإرجاع: Redox Indicators

لا تعتمد طريقتا الكشف السابقتان على كمونات أنصاف التفاعل، بالرغم من اعتماد إتمام تفاعل المعايرة وبالتالي حصول نقطة نهاية حادة على ذلك. وهناك أمثلة قليلة على طريقتي الكشف البصري السابقتين، أما أغلب معايرات الأكسدة والإرجاع فيجري الكشف عنها بمشعرات "الأكسدة والإرجاع". وهي أصبغة شديدة التلون تتألف من مركبات مؤكسدة أو مرجعة ضعيفة قابلة للإرجاع والأكسدة. وتختلف ألوان هذه الكواشف في حالتها المؤكسدة عنها في حالتها المرجعة. وتعتمد حالة أكسدة الكاشف وبالتالي لونه على مقدار الكمون لدى كل مرحلة من مراحل المعايرة. ويمكن كتابة نصف التفاعل ومعادلة نرنست للمشعر كما يلي:

> قارن مشعرات الأكسدة ـ الإرجاع مع مشعرات حمض ـ أساس. يعين الكمون هنا نسبة اللونين بدلاً من الـ pH

$$Ox_{\text{مشعر}} + ne^- \rightleftharpoons Red_{\text{مشعر}} \qquad (3-12)$$

$$E_{\text{مشعر}} = E^0_{\text{مشعر}} - \frac{0.059}{n}\log\frac{[Red_{\text{مشعر}}]}{[Ox_{\text{مشعر}}]} \qquad (4-12)$$

تحدد كمونات أنصاف التفاعل أثناء المعايرة قيمة $E_{\text{مشعر}}$، وبالتالي النسبة $[Red_{\text{مشعر}}]/[Ox_{\text{مشعر}}]$، وهي تشبه النسبة بين شكلي مشعر الـ pH التي تحددها قيمة pH المحلول. ولذلك تتغير النسبة وبالتالي اللون، مع تغير الكمون أثناء المعايرة. فإذا فرضنا كما في حالة مشعرات حمض ـ أساس، أن على النسبة أن تتغير من 10/1 إلى 1/10 كي نتمكن من ملاحظة تغير حاد في اللون، فإن هذا يتطلب كموناً قدره 2(0.059/n)V، وهو يساوي 0.12 V في حالة n=1. وإذا كانت $E^0_{\text{مشعر}}$ واقعة بجوار كمون نقطة التكافؤ للمعايرة، حيث يكون تغير الكمون سريعاً ويزيد عن 0.12 V فولط. فإن تغير اللون سيحصل عند نقطة التكافؤ. ويقابل هذا الشرط أيضاً شرط أن تكون قيمة pKa لمشعر حمض ـ أساس قريبة من الـ pH عند نقطة التكافؤ.

> ينبغي أن تكون $E^0_{\text{مشعر}}$ بجوار كمون نقطة التكافؤ. ويلزم لتغير اللون مقدار 120 mV من أجل n =1 (في نصف تفاعل المشعر) و60 mV من أجل n = 2.

ستظهر علاقة تفاعل المشعر بأيون الهيدروجين، في حال وجودها (المعادلة 12 ـ 3) في معادلة نرنست الموافقة، وسينزاح الكمون الذي يتغير عنده لون المشعر عن $E^0_{\text{مشعر}}$ بمقدار الحد التابع لأيون الهيدروجين.

لذلك يكون لمشعرات الأكسدة والإرجاع مجال انتقال يمتد على كمون ما، ويشترط أن يقع ضمن الانقطاع المنحدر لنقطة التكافؤ في منحني المعايرة. وينبغي أن يكون مشعر الأكسدة والإرجاع سريعاً، وأن يكون، حسب لغة الكهركيمياء، عكوساً، أما مع التفاعلات البطيئة أو غير العكوسة (سرعة انتقال الالكترونات منخفضة) فسيكون تغير اللون تدريجياً ولن نحظى بنقطة نهاية حادة.

لا يتوافر العديد من مشعرات الأكسدة والإرجاع الجيدة، ويضم الجدول 12 ـ 1 بعضاً من أهمها مرتبة بحسب تناقص كموناتها المعيارية. ويعد الفيرون [ثلاثي (1،10 ـ فينانترولين كبريتات الحديدي (II)] واحداً من أفضل هذه المشعرات وهو يفيد في كثير من المعايرات بالسيريوم (IV). يتأكسد هذا المشعر من اللون الأحمر إلى الأزرق الخفيف عند نقطة التكافؤ.

ويضم الجدول المشعرات الأخرى من نمط الفينانترولين. يستخدم مشعر دي فينيل حمض السلفوني في المعايرات بثاني الكرومات في الوسط الحمضي. أن كمون الزوجين $Cr_2O_7^{2+}$ / Cr^{3+} أدنى من زوجي السيريوم، لذلك يحتاج إلى هذا

الجدول 12 - 1 مشعرات الأكسدة والإرجاع

E0,V	المحلول	اللون: الشكل المؤكسد	اللون: الشكل المرجع	المشعر
1.25	1 M H_2SO_4	أزرق فاتح	أحمر	نتروفيرون
1.06	1 M H_2SO_4	أزرق فاتح	أحمر	فيرون
0.84	حمض ممدد	أرجواني	عديم اللون	ثنائي فينيل أمين حمض السلفوني
0.76	1 M H_2SO_4	بنفسجي	عديم اللون	ثنائي فينيل أمين
0.53	1 M acid	عديم اللون	أزرق	أزرق الميتيلين
0.36	1 M acid	أزرق	عديم اللون	رباعي سلفونات انديكو

المشعر ذي الكمون E^0 الأخفض، ولكن ينبغي أخذ الحيطة عند طرح السيريوم (VI) لأنه ملوث بيئي مسرطن. يكون لون المشعر لدى نقطة النهاية بنفسجياً. وقد يعتمد اختيار المشعر على العينة المعايرة، لأن مقدار انقطاع نقطة النهاية يعتمد كذلك على كمون نصف تفاعل العينة.

12 - 5 المعايرات المتضمنة اليود: القياسات اليودية واليودوية

Titrations Involving Iodine: Iodimetry and Iodometry

لعل معايرات الأكسدة والإرجاع من أهم المعايرات التي تجري في عديد من حقول التحليل، كالتحاليل الغذائية والصناعية والصيدلانية. ومن الأمثلة الشائعة عليها معايرة السلفيت في النبيذ باستخدام اليود. ويمكن تعيين الكحول بالتفاعل مع ثاني كرومات. أما الأمثلة في التحاليل السريرية فنادرة، لأن أغلب التحاليل هي تحاليل أثر. ولكن هذه المعايرات مفيدة جداً في تعيير مركبات التحليل. وينبغي الإحاطة ببعض المركبات الأكثر استخداماً كمواد معايرة.

يستخدم اليود، وهو مادة مؤكسدة، في معايرة العديد من المواد المرجعة القوية أما أيون اليود فهو عامل مرجع لطيف تعيّر به المركبات المؤكسدة القوية.

القياسات اليودية: Iodimetry

> **في القياسات اليودية المعاير هو I_2 والمركب المحلل مادة مرجعة. تعين نقطة النهاية بظهور لون معقد اليود والنشاء الأزرق.**

اليود عامل مؤكسد معتدل القوة يستخدم في معايرة المواد المرجعة وتسمى المعايرات بـ I_2 "طرائق القياس اليودي". تجري هذه المعايرات عادة في وسط معتدل أو قلوي ضعيف ($pH = 8$) إلى حمضي ضعيف. أما عندما يكون الـ pH قلوياً زائداً فسوف تتفاوت I_2 (disproportionate) إلى تحت اليوديت واليود:

$$I_2 + 2OH^- = IO^- + I^- + H_2O \qquad (5 - 12)$$

وتمنعنا أسباب ثلاثة من ترك المحلول ليصبح قوي الحموضة. **أولها** ميل النشاء المستعمل في كشف نقطة النهاية للحلمهة أو التفكك في الحمض القوي. مما يؤثر في نقطة النهاية. **ثانيها** ازدياد قوة إرجاع العديد من العوامل المرجعة في المحلول المعتدل. مثلاً في تفاعل I_2 مع As (III):

$$H_3AsO_3 + I_2 + H_2O = H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+ \quad (6-12)$$

يتأثر التوازن بتركيز أيون الهيدروجين، إذ ينزاح إلى اليمين في التركيز المنخفض. وقد رأينا من المعادلة 10 ـ 25 في الفصل العاشر، أن كمون الزوجين As (V) /As (III) يتناقص في المحلول المعتدل إلى مستوى يرجع معه الزرنيخ (III) I_2. أما في الوسط الحمضي فينزاح التوازن إلى الجهة الأخرى ويحصل التفاعل المعاكس.

الجدول 12 ـ 2 **بعض المواد التي تعين بالقياس اليودي**

المادة المعينة	التفاعل مع اليود	شروط المحلول
H_2S	$H_2S + I_2 \rightarrow S + 2I^- + 2H^+$	محلول حمضي
SO_3^{2-}	$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 2H^+$	
Sn^{2+}	$Sn^{2+} + I_2 \rightarrow Sn^{4+} + 2I^-$	محلول حمضي pH = 8
As (III)	$H_2AsO_3^- + I_2 + H_2O \rightarrow HAsO_4^{2-} + 2I^- + 3H^+$	
N_2H_4	$N_2H_4 + 2I_2 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4I^-$	

والسبب **الثالث** لتفادي المحاليل الحمضية هو ميل I^-، الذي يعطيه التفاعل، للتأكسد بالأوكسجين المذاب في المحلول الحمضي:

$$4I^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2I_2 + 2H_2O \quad (7-12)$$

يمكن الحفاظ على الـ pH في معايرة الزرنيخ الثلاثي باليود معتدلاً بإضافة $NaHCO_3$. كما أن فعل القرقرة لـ CO_2 المتشكل يزيل الأوكسجين المذاب ويوفر وضع غطاء على سطح المحلول منع تأكسد I^- بالهواء.

ونظراً لأن I_2 ليس مؤكسداً قوياً يبقى عدد المركبات المرجعة التي يمكن معايرتها به محدوداً. ومع ذلك بين أيدينا عدة أمثلة، كما أن قوة اليود المؤكسدة المعتدلة تجعله عامل معايرة مفضلاً على العديد من العوامل المؤكسدة القوية. وفي الجدول 12 ـ 2 بعض من المركبات الشائعة التي تعين باليود. ويتشابه الانتموان في سلوكه مع الزرنيخ، ويبقى الـ pH أمراً حرجاً للأسباب ذاتها. وتضاف الطرطرات لتعقيد الانتمون والحفاظ عليه في المحلول دون حلمهة.

> **يقع الاختيار على I_2 كعامل معايرة مؤكسد أكثر من العوامل الأقوى.**

ومع أن I_2 عالي النقاوة يمكن الحصول عليه بالتصعيد، فإن تعيير محاليل اليود يجري عادة بالنسبة لمحلول عامل مرجع معياري رئيسي، As_2O_3 (As_4O_6) مثلاً. وبما أن أكسيد الزرنيخي ليس ذواباً في الحموض، لذا يذوب في ماءات الصوديوم ويعدل المحلول بعد تمام الإذابة. وإذا تطلب الأمر إرجاء محلول الزرنيخ (III) لأي فترة زمنية فينبغي تعديله أو تحميضه، لمنع التأكسد البطيء للزرنيخ (III) في الوسط القلوي.

يتصف اليود بقابلية إنحلال منخفضة في الماء ولكن معقده I_3^- ذواب جداً، لذا تحضر محاليل اليود بتذويب I_2 في محلول من KI المركز:

$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^- \quad (8-12)$$

ويتضح من هذه المعادلة أن I_3^- هو النوع الذي يستخدم في المعايرة.

(مثال 12 ـ 7): تعين نقاوة عينة من الهيدرازين N_2H_4 (ملاحظة: سم زعاف) بالمعايرة باليود. يذاب مقدار 1.4286 غراماً من العينة الزيتية في الماء وتمدد إلى 1 ليتر في حوجلة مدرجة. ويلزم لمعايرة عينة حجمها 50.0 مل، حلول معياري

من اليود مقدار 42.41 مل. جرى تعيير اليود بمحلول معياري أولي محضر بتذويب 0.4123 غرام من As_2O_3 في مقدار قليل من محلول NaOH وتعديل الـ pH إلى 8، ثم إجراء المعايرة فلزم لها 10.28 مل من محلول اليود. ما هي النسبة المئوية لنقاوة الهيدرازين؟

الحل:

التقييس:

$$H_2AsO_3^- + I_2 + H_2O \rightarrow HAsO_4^{2-} + 2I^- + 3H^+$$

كل As_2O_3 تعطي $2H_2AsO_3^-$ ، أي (ميلي مول As_2O_3)2 = I_2 ميلي مول

باستخدام المولية تابع الميلي مولات والنسب التي تتفاعل وفقها المواد.

ميلي مول AS_2O_3/ I_2 2ميلي مول X2 $\frac{412.3 \text{ ملغ } As_2O_3}{197.85 \text{ ملغ } As_2O_3 \text{ / ميلي مول}}$ = 40.28 مل I_2 x M_{I_2}

M_{I_2} = 0.1034₇ ميلي مول /مل

التحليل:

$$N_2H_4 + 2I_2 \rightarrow N_2 + 4H^+ + 4I^-$$

ميلي مول N_2H_4 = $^1/_2$ (I_2 ميلي مول)

المعاير N_2H_4 وزن = 1.4286 غ × $\frac{50.00}{1000.0}$ = 0.07143 غ

% N_2H_4 = [0.1034₇ M_{I_2} x 42.41 مل I_2 x$^1/_2$ (N_2H_4 ميلي مول /I_2 ميلي مول)

x 32.045 N_2H_4 ملغ / ميلي مول / 71.34 ملغ x 100 %

= 98.43 %

يمكن التوصل إلى حل المسألة، بالطبع، باستخدام المكافئات والنظامية.ولتوضيح ذلك نقول: إن وزن As_2O_3 المكافىء يساوي ربع وزنه الصيغي لأن كل ذرة زرنيخ تتأكسد من 3+ إلى 5+ ومع وجود ذرتي زرنيخ، لذلك:

باستخدام النظامية تابع الميلي مكافئات وأوزانها.

N_{I_2} × 40.28 مل I_2 = $\frac{412.3 \text{ ملغ } As_2O_3}{197.85 / 4 (\text{ملغ } As_2O_3 \text{ /ميلي مكافىء})}$

N_{I_2} = 0.2069₄ ميلي مكافىء/مل

يتأكسد كل آزوت في الهيدرازين من 2− إلى الصفر وتغير التكافؤ الكلي هو 4 الكترونات في الجزيء الواحد، لذا فوزنه المكافىء يساوي ربع وزنه الصيغي، وبالتالي:

$$\%N_2H_4 = \frac{0.2069_4 \text{ N} \times 42.41 \text{ مل} \times 32.045 / 4 (\text{ملغ } N_2H_4 \text{ /ميلي مكافىء})}{71.43 \text{ ملغ}} \times 100\% = 98.43\%$$

تجدر الملاحظة أنه بسبب الوزن الجزيئي المنخفض للهيدرازين لا يكون من السهل وزن العينة المطلوبة إلى أربعة أرقام بعد الفاصلة، ولكن نظراً لإمكان إجراء المعايرة لأي مقدار معين بدقة لذلك يلجأ إلى وزن كمية أكبر من العينة.

القياسات اليودوية : Iodometry

يعد أيون اليود عاملاً مرجعاً ضعيفاً يرجع العوامل المؤكسدة القوية. ولكنه لا يستخدم كعامل معايِر نظراً لعدم توفر مشعر بصري ملائم، إضافة إلى أسباب أخرى من بينها سرعة التفاعل.

عند إضافة زيادة من ملح اليوديد إلى محلول عامل مؤكسد، ينتج I_2 بمقدار يكافيء العامل المؤكسد الموجود في العينة. ويمكن معايرة I_2 هذا بعامل مرجع، وتكون النتيجة كما لو أن العامل المؤكسد قد جرت معايرته مباشرة. أما العامل المعاير فهو ثيوسلفات الصوديوم.

> في المعايرة اليودوية العينة عامل مؤكسد تتفاعل مع I^- فتشكل I_2 الذي يعاير بدوره بالثيوسلفات بالاعتماد على اختفاء اللون الأزرق لتعيين نقطة النهاية.

نسمي معايرة العامل المؤكسد بهذه الطريقة، المعايرة اليودوية. لنعتبر، كمثال، تعيين ثاني الكرومات:

$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- (\text{زيادة}) + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O \qquad (9-12)$$

$$\boxed{I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}} \qquad (10-12)$$

> نحتاج إلى معرفة عدد ميلي مولات الثيوسلفات لكل ميلي مول من العينة لإجراء الحساب. كل ميلي مول ناتج من I_2 يعادل 2 ميلي مول من العينة.

يعطي كل $Cr_2O_7^{2-}$ مقدار $3I_2$ يتفاعل مع $6S_2O_3^{2-}$. إذن تساوي ميلي مولات $Cr_2O_7^{2-}$ سدس ميلي مولات $S_2O_3^{2-}$ المستخدمة في المعايرة.

يمكن تعيين اليودات يودويّاً:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O \qquad (11-12)$$

وهكذا كل IO_3^- تعطي $3I_2$ تتفاعل بدورها مع $6S_2O_3^{2-}$، ونحصل على عدد مولات IO_3^- بضرب ميلي مولات $S_2O_3^{2-}$ المستخدمة في المعايرة بـ 1/6.

(مثال 12 - 8): تحلل عينة وزنها 0.200 غرام تحتوي على النحاس يودوياً. يُرجع النحاس (II) إلى النحاس (I) بأيون اليوديد:

$$2Cu^{2+} + 4I^- \rightarrow 2\underline{CuI} + I_2$$

ما هي نسبة النحاس المئوية في العينة، إذا لزم مقدار 20.0 مل من محلول $Na_2S_2O_3$ تركيزه 0.100 M لمعايرة اليود المتحرر؟

<u>الحل:</u>

يتحرر نصف مول من I_2 لكل مول من Cu^{2+}، وبما أن كل I_2 يتفاعل مع $2S_2O_3^{2-}$، فإن كل Cu^{2+} تكافيء $S_2O_3^{2-}$ واحدة، وبالتالي ميلي مول $S_2O_3^{2-}$ = ميلي مول Cu^{2+}.

$$\% Cu = \frac{\text{Cu} \times 20\,\text{مل}\, S_2O_3^{2-} \times 0.100\,\text{ميلي مول}\, S_2O_3^{2-}/\text{مل}}{200\,\text{ملغ من العينة}} \times 100\ \%$$

$$= \frac{63.54\,\text{ملغ}\,Cu / \text{ميلي مول} \times 20.0\,\text{مل} \times 0.100\,\text{ميلي مول}/\text{مل}}{200\,\text{ملغ من العينة}} \times 100\ \%$$

$$= 63.5\ \%$$

وقد نتساءل لماذا لا يعاير العامل المؤكسد مباشرة بالثيوسلفات. والسبب هو أن العامل المؤكسد يقوم بأكسدة الثيوسلفات إلى حالة أكسدة أعلى من تلك للتترائيونات (مثلاً إلى SO_4^{2-})، ولكن بتفاعل غير ستوكيومتري. كذلك فإن العديد من العوامل المؤكسدة تشكل معقدات مختلطة مع الثيوسلفات (مثل Fe^{3+}). أما في الطريقة اليودوية، فالعامل المؤكسد يتفكك معطياً كمية مكافئة من I_2 تتفاعل ستوكيومترياً مع الثيوسلفات مع توافر مشعر مناسب لهذا التفاعل مما يسمح بأن تعد المعايرة مباشرة.

تعين نقطة النهاية في المعايرة اليودوية بالنشاء الذي يدل باختفاء لون معقده الأزرق مع اليود على انتهاء المعايرة. ولا يضاف النشاء في بدء المعايرة عندما يكون تركيز اليود عالياً، ولكنه يضاف قبيل نقطة النهاية عندما يصبح لون محلول اليود أصفر خفيفاً. وهناك سببان لهذا التوقيت: أولهما أن معقد اليود ـ النشاء يتفكك ببطء مما يعطي نقطة نهاية منتشرة إذا امتزت كمية زائدة من اليود على النشاء. وثانيهما أن معظم المعايرات اليودوية تجري في وسط حمضي قوي مما يدفع بالنشاء للحلمهه في هذا الوسط. وما يدعو لإستعمال محاليل حمضية قوية هو أن التفاعلات بين الكثير من العوامل المؤكسدة وأيون اليوديد تتعزز بالحموضة العالية. مثلاً:

يضاف النشاء قبيل نقطة النهاية.

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 5I_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \quad (12-12)$$

$$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O \quad (13-12)$$

وينبغي الإسراع في المعايرة لتحاشي تأكسد أيون اليود بالهواء، كما ينبغي أن يرافقها تحريك جيد لمنع تموضع زيادة من الثيوسلفات نظراً لتفككها في الوسط الحمضي:

$$S_2O_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_3 + S \quad (14-12)$$

ويدل على هذه الزيادة ظهور الكبريت الغروي الذي يعكر المحلول. ويضاف في المعايرات اليودوية مقدار زائد من أيون اليود لتعزيز التفاعل (تأثير الأيون المشترك). ولا يتداخل أيون اليود غير المتفاعل في المعايرة شريطة إتمام التفاعل بسرعة لمنع التأكسد بالهواء.

يجري تعيير محلول ثيوسلفات الصوديوم بالقياس اليودوي مع عامل مؤكسد نقي مثل $K_2Cr_2O_7$ أو KIO_3 أو $KBrO_3$ أو معدن النحاس بعد إذابته لإعطاء Cu^{2+}. ويؤدي لون أيون الكروم الأخضر الغامق، الذي يظهر في تفاعل ثاني كرومات البوتاسيوم، إلى جعل تعيين نقطة نهاية اليود ـ النشاء أكثر صعوبة. تتصف معايرة النحاس (II) يودوياً بنقطة نهاية منتشرة الأمر الذي يتطلب إضافة أيون الثيوسيانات لمنع ذلك. وتمثل المعادلة 12 ـ 8 التفاعل الرئيسي. غير أن اليود يمتز على سطح راسب يود النحاس ليتفاعل ببطء مع الثيوسلفات. وتقوم الثيوسيانات بتغليف الراسب بـ CuSCN وتزيح اليود من السطح. وينبغي توقيت إضافة الثيوسيانات قبيل نقطة النهاية لأنها تتأكسد ببطء باليود متحولة إلى كبريتات، كذلك يجب وقاية المحلول عند $pH = 3$، لأن ارتفاع قيمة الـ pH عن ذلك يدفع بالنحاس (II) للحلمهة وترسب هيدروكسيد النحاس، كما أن انخفاضها عن هذه القيمة يؤدي إلى أكسدة محسوسة لأيون اليود بالهواء نظراً لقيام النحاس بدور الحفّاز في هذا التفاعل. يذوّب معدن النحاس في حمض الأزوت فتنطلق أكاسيد الأزوت التي تؤكسد أيون اليود، لذلك تزال هذه الأكاسيد بإضافة البولة.

يضم الجدول 12 ـ 3 بعض الأمثلة عن القياسات اليودوية.

الجدول 12 - 3 بعض التعيينات اليودوية

المادة المعينة	التفاعل مع أيون اليود
MnO_4^-	$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O$
$Cr_2O_7^{2-}$	$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$
IO_3^-	$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 3H_2O$
BrO_3^-	$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightleftharpoons Br^- + 3I_2 + 3H_2O$
Ce^{4+}	$2Ce^{4+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Ce^{3+} + I_2$
Fe^{3+}	$2Fe^{3+} + 2I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_2$
H_2O_2	$H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \xrightleftharpoons{\text{[Mo(VI) catalyst]}} 2H_2O + I_2$
As(V)	$H_3AsO_4 + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_2 + H_2O$
Cu^{2+}	$2Cu^{2+} + 4I^- \rightleftharpoons 2\underline{CuI} + I_2$
HNO_2	$2HNO_2 + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2NO + H_2O$
SeO_3^{2-}	$SeO_3^{2-} + 4I^- + 6H^+ \rightleftharpoons \underline{Se} + 2I_2 + 3H_2O$
O_3	$O_3 + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons O_2 + I_2 + H_2O$
	(يجري التعيين بوجود O_2 في pH أعلى من 7)
Cl_2	$Cl_2 + 2I^- \rightleftharpoons 2Cl^- + I_2$
Br_2	$Br_2 + 2I^- \rightleftharpoons 2Br^- + I_2$
HClO	$HClO + 2I^- + H^+ \rightleftharpoons Cl^- + I_2 + H_2O$

مثال (12 - 9): يعير محلول من $Na_2S_2O_3$ يودوياً بمقدار 0.1262 غرام من $KBrO_3$ العالية النقاء، فيلزم 44.97 مل من محلول $Na_2S_2O_3$. ما هو التركيز المولي لهذا المحلول؟

الحل:

التفاعلات هي:

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \rightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$
$$3I_2 + 6S_2O_3^{2-} \rightarrow 6I^- + 3S_4O_6^{2-}$$

لذلك عدد ميلي مولات $S_2O_3^{2-}$ = 6 × (عدد ميلي مولات BrO_3^-):

$$M_{S_2O_3^{2-}} \times 44.97 \text{ مل} = \frac{126.2 \text{ ملغ } KBrO_3}{167.01 (\text{ملغ/ ميلي مول } KBrO_3)} \times 6 \,(\text{ميلي مول } S_2O_3^{2-} / \text{ ميلي مول } BrO_3^-)$$

$$M_{S_2O_3^{2-}} = 0.1008_2 \text{ ميلي مول/مل}$$

12 - 6 المعايرات بواسطة العوامل المؤكسدة الأخرى: Titrations with Other Oxidizing Agents

أوردنا للتو ذكر بعض العوامل المؤكسدة القابلة للاستعمال في هذا الصنف من المعايرات. فعلى المركب المستخدم لهذه

الغاية أن يكون حسن الثبات وسهل التحضير والاستعمال. فإذا كانت قوة المؤكسد زائدة الشدة فسوف تجعله فعاليته الزائدة محدود الثبات. وهكذا فإن الفلور واحداً من أقوى العوامل المؤكسدة المعروفة ولكنه مزعج الاستعمال في العمليات التحليلية ($E^0 = 3.06$ V). إن تحضير محلول معياري من الكلور والمحافظة عليه أمر صعب نظراً لتطاير الكلور من المحاليل المائية، فلولا ذلك لكان عامل معايرة جيداً.

ومن عوامل الأكسدة الشائعة الاستعمال برمنغنات البوتاسيوم وهي تتمتع بخاصية المشعر الذاتي في تحديد نقطة النهاية، كما أنها عامل مؤكسد قوي ($E^0 = 1.51$ V). ويضمن ثبات محلول البرمنغنات إذا اتخذت الحيطة اللازمة في تحضيره. فلدى تحضيره في البدء ترجع أثار من الشوائب المرجعة الموجودة في المحلول مقداراً قليلاً من البرمنغنات. وناتج الإرجاع هذا في المحاليل المعتدلة هو MnO_2 أكثر منه Mn^{2+} الذي ينتج في المحاليل الحمضية. يلعب MnO_2 دور الحفّاز لمزيد من تفكك البرمنغنات الذي يعطي بدوره مزيداً من MnO_2 وهكذا دواليك. ويطلق على هذه العملية اسم "التفكك المحفز ذاتياً". يمكن تثبيت المحلول بإزالة MnO_2. لذا ينبغي غلي المحلول قبل التعيير، وذلك لتعجيل أكسدة جميع الشوائب، ثم يترك بعد ذلك لليوم التالي. يزال MnO_2 بالترشيح خلال قمع ترشيح من زجاج مصنفر. وتعير البرمنغنات بالمعايرة بمحلول معياري أولي من الاوكزالات $Na_2C_2O_4$ التي تذوب في الحمض مشكلة حمض الأوكزاليك:

$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad (15 - 12)$$

ويشترط تسخين المحلول لتسريع التفاعل. ففي البدء يسير التفاعل ببطء إلى أن يتشكل مقدار محسوس من Mn^{2+} ليقوم بحفز التفاعل. ويمكن أيضاً استعمال معدن الحديد الكهرليتي النقي كمحلول معياري أولي، إذ يذوب في الحمض ويرجع إلى Fe^{2+} ليستعمل للمعايرة (انظر أدناه تحت عنوان تحضير محلول المعايرة).

أما لدى وجود أيون الكلور فإن معايرة الحديد (II) بالبرمنغنات لا تخلو من الصعوبة. فأكسدة أيون الكلور إلى الكلور الحر بالبرمنغنات بطيئة عادة في درجة الحرارة العادية. ولكن هذه الأكسدة تحفز بالحديد. وإذا كانت عينة الحديد قد أذيبت في حمض كلور الماء، أو استعمل كلور القصديري في إرجاع الحديد إلى الحديد (II) (انظر أدناه)، فبالإمكان إجراء المعايرة بإضافة كاشف زيمرمان - راينهاردت. وهو مؤلف من المنغنيز (II) وحمض الفسفور. وينقص المنغنيز كمون الزوجين MnO_4^- / Mn^{2+} إلى حدّ يكفي لمنع البرمنغنات من أكسدة أيون الكلور، لأن الكمون الصيغي هو دون E^0، بسبب التركيز الزائد لأيون Mn^{2+}. ويؤدي تناقص الكمون هذا إلى خفض مقدار انقطاع نقطة النهاية. لذا يضاف حمض الفسفور لتعقيد الحديد (III) وإنقاص كمون الزوجين Fe^{3+}/Fe^{2+}، أما الحديد الثنائي (II) فلا يخضع للتعقيد. ويعني ذلك أن الحديد (III) يزال من المحلول حالما يتشكل لينزاح التفاعل إلى اليمين ويعطي نقطة نهاية حادة. وتكون محصلة التأثير انزياح المنحني بكامله نحو الكمونات الأدنى مع بقاء انقطاع الكمون الكبير في منحني المعايرة.

يمنع كاشف Z - R أكسدة Cl^- بـ MnO_4^- ويجعل نقطة النهاية حادة أكثر.

ويفيد تعقيد الحديد (III) بالفسفات في إعطاء تغير لون أكثر وضوحاً لنقطة النهاية، لأن هذا المعقد عديم اللون تقريباً، بينما معقده مع الكلور أصفر غامقاً. (يوجد المعقد الكلوري عادة في الوسط المحتوي على أيون الكلور).

أما ثاني كرومات البوتاسيوم، $K_2Cr_2O_7$، فهي عامل مؤكسد أضعف قليلاً من برمنغنات البوتاسيوم. وتكمن مزيته الكبرى في توفره كمحلول معياري أولي دون الحاجة إلى تعييره في أكثر الحالات. ولكن من المستحسن في معايرة الحديد (II) تعيير ثاني الكرومات بالحديد الكهرليتي (الناتج بالتحليل الكهربائي)، وذلك لأن لون أيون الكروم الأخضر يتسبب بخطأ ضئيل في تحديد نقطة النهاية (مشعر سلفونات ثنائي فينيل أمين). ولا نحتاج للتعيير إلا في حالة الدقة القصوى.

ولا تشكل أكسدة أيون الكلور مشكلة مع ثاني الكرومات، ولكن الكمون الصيغي للزوجين $Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$ ينخفض من 1.33 V إلى 1.00 V في حمض كلور الماء 1 M، ولابد كذلك من إضافة حمض الفسفور لخفض كمون الزوجين Fe^{3+}/Fe^{2+}، كما أن هذه الإضافة تفيد في خفض كمون نقطة التكافؤ إلى قيمة قريبة من الكمون المعياري لمشعر سلفونات ثنائي فنيل أمين (0.84 V)، وكذلك في منع حدوث نقطة النهاية قبل أوانها.

إن السيريوم (IV) هو عامل مؤكسد قوي، يعتمد كمونه الصيغي على الحمض المستعمل للمحافظة على السيريوم مذاباً (فهو يتحلمه في المحلول غير المحمض ليعطي هيدروكسيد السيريوم). تجري المعايرات عادة في حمض الكبريت أو في حمض فوق الكلور، إذ يبلغ الكمون الصيغي 1.44 V في الحمض الأول، و1.70 V في الحمض الثاني، أي أن السيريوم (IV) عامل مؤكسد أقوى في حمض فوق الكلور. ويمكن استعمال السيريوم (IV) في أغلب المعايرات التي تستخدم البرمنغنات لامتلاكه عدة مزايا. فهو عامل مؤكسد قوي جداً يمكن تغيير كمونه بتغيير الحمض المستخدم، كما أن سرعة أكسدته أيون الكلور منخفضة، حتى بوجود الحديد، لذلك يمكن إجراء المعايرات بوجود مقادير لا بأس بها من أيون الكلور دون استعمال كاشف زيمرمان ـ رينهاردت. ويمكن تسخين المحلول ولكن دون الغليان الذي يتسبب بأكسدة أيون الكلور. وتمتاز محاليل السيريوم (IV) مع حمض الكبريت بالثبات الدائم، بينما تتفكك محاليله ببطء مع حمض الأزوت وحمض فوق الكلور. وللسيريوم مزية إضافية تتمثل في توافر ملح السيريوم هيكسا نتراتوسيرات الأمونيوم $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ للاستعمال كمحلول معياري أولي يستعمل مباشرة دون الحاجة إلى التعيير. ولكن المثلب الرئيسي للسيريوم (IV) كلفته الزائدة بالمقارنة مع البرمنغنات، ومع ذلك ينبغي أن لا يشكل هذا عاملاً مهماً في الاختيار نظراً لما يتحقق من توفير في الوقت مع هذا المركب. ويعتبر الفيرون مشعراً مناسباً في العديد من معايرات السيريوم.

يمكن تعيير محاليل السيريوم (IV) بمحلول معياري أولي من As_2O_3 أو $Na_2C_2O_4$، أو بواسطة الحديد الكهرليتي. ونظراً لأن التفاعل مع الزرنيخ (III) بطيء لذا ينبغي حفزه بإضافة إما رابع أوكسيد الأوسميوم (OsO_4) أو أحادي كلور اليود (ICl). ويستخدم الفيرون مشعراً. كذلك فإن التفاعل مع الأوكزالات بطيء في درجة الحرارة العادية ويمكن استعمال الحفّاز نفسه. ويصبح التفاعل سريعاً في درجة الحرارة العادية بوجود حمض فوق الكلور 2 M، ويستعمل هنا نتروفيرون مشعراً في المعايرة.

تحضر محاليل السيريوم (IV) المعدة للتعيير من سلفاتو سيرات الأمونيوم $(NH_4)_4Ce(SO_4)_4$ (ليس الصنف العالي النقاوة المستعمل في المعايرات الأولية)، أو نتراتو سيرات الأمونيوم $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ أو أوكسيد السيريوم المائي $CeO_2.4H_2O$. لا تستخدم نتراتوسيرات الأمونيوم المعيارية الأولية إلا إذا كان المحلول لن يجري تعييره، بسبب الكلفة العالية.

12 ـ 7 المعايرات بواسطة العوامل المرجعة الأخرى:

Titrations with Other Reducing Agents

ليست محاليل المرجعات المعيارية شائعة الاستعمال كالعوامل المؤكسدة، لأن أغلبها يتأكسد بالأوكسجين المذاب ولذلك فهي أقل ملاءمة للتحضير والاستخدام. والثيوسلفات هي العامل المرجع الوحيد العام الثابت تجاه أكسدة الهواء الذي يمكن الاحتفاظ به لفترات طويلة من الزمن. وهذا هو السبب الذي يجعل المعايرات اليودوية شائعة الاستعمال في تعيين العوامل المؤكسدة، بالرغم من أن بعض الحالات الأخرى تقتضي استعمال عوامل مرجعة أقوى من أيون اليود.

لا يتأكسد الحديد (II) في محلول حمض الكبريت، بالهواء إلا ببطء لذلك فهو عامل معايرة شائع الاستعمال. ولكنه ليس عاملاً مرجعاً قوياً ($E^0 = 0.771$ V) ويمكن استخدامه في معايرة العوامل المؤكسدة القوية كالسيريوم (IV) والكروم

(VI) (ثاني كرومات) والفاناديوم (V) (الفانادات)، ويعتبر الفيّرون مشعراً جيـداً في معـايرة كـل مـن السـيريوم والكـروم، بينما تستخدم سلفونات ثنائي فنيل أمين في معايرة الفاناديوم. وينبغي إجراء تعيير الحديد (II) يومياً.

ويعد الكروم (II) والتيتانيوم (III) عاملي إرجاع قويين ولكنهما يتأكسدان فوراً بالهواء ويصعب بالتـالي التعـامل معهمـا عملياً. يبلغ الكمون المعياري للعامل الأول 0.41 V- (Cr^{3+}/Cr^{2+}) وللثاني 0.04 V (TiO^{2+}/Ti^{3+}). وقد استعمل الكروم (II) في معايرة الشكل المؤكسد لمعادن النحاس والحديد والفضة والذهب والبزموت واليورانيوم والتنغستين ومعادن أخرى. أمـا Ti^{3+} فاستعماله الرئيسي يصادف في معـايرة الحديـد (III) وكذلـك النحـاس (II) والقصدير (VI) والكرومـات والفانـادات والكلورات.

12 ـ 8 تحضير محلول العينة: Preparation of the Analyte Solution

يوجد العنصر في العينة المراد تحليلها عادة في حالـة أكسـدة مختلطـة أو في حالـة أكسـدة تخـالف الـتي تتطلبهـا المعـايرة ويستخدم العديد من العوامل المؤكسدة والمرجعة لتحويل المعـادن المختلفـة إلى حـالات أكسـدة محـددة قبـل المعـايرة الـتي يشترط أن يسبقها تخليص المحلول من المؤكسد أو المرجع الزائد قبل معايرة المعدن المعني.

إرجاع العينة قبيل المعايرة: Reduction of the Sample Prior to Titration

على العامل المرجع المستخدم أن لا يتداخل في المعايرة، وإلا ينبغي أن يزال المتبقـي منـه علـى الفـور. فمعظـم العوامـل المرجعة تتفاعل بالطبع مع عوامل المعايرة المؤكسِدة لذلك ينبغي إزالتها. فمثلاً يعد كل مـن سـلفيت الصـوديـوم Na_2SO_3 وثاني أوكسيد الكبريت عامل إرجاع جيد في المحلول الحمضي (E^0 = 0.17 V). وتـزال الزيـادة بقرقـرة المحلـول بـ CO_2، وأحياناً بالغليان. وإذا لم يكن SO_2 متوافراً، فيمكن إضافة سلفيت الصوديـوم أو البيسـلفيت إلى محلـول حمضـي. ويرجـع الثاليوم (III) إلى الـحالة (+1) والـزرنيخ (V) والانتموان (V) إلى الحالة 3+، أما الفاناديوم (V) فيرجع إلى الحالة 4+، ويرجـع كل من السيلينوم والتللوريـوم إلى الحالـة العنصريـة. ولـدى إضافـة الثيوسـيانات لحفـز التفاعل يمكن إرجاع الحديد (III) إلى الحالة 2+ والنحاس (II) إلى الحالة 1+.

> تستخدم العوامـل المرجعـة الـتي يمكن إزالتها حالاً، لإرجاع العينة قبيل المعايرة بالعامل المؤكسِد.

يستخدم كلور القصديري، $SnCl_2$، عادة لإرجاع الحديد (III) إلى الحديد (II) لتهيئته للمعايرة بالسـيريوم (IV) أو ثـاني الكرومات. ويكون التفاعل سريعاً بوجود أيـون الكلـور (HCl السـاخن). فعندمـا تـذاب عينـات الحديـد (مثـلاً خامـات الحديد)، عادة في حمض كلور الماء، فإن جزءاً مـن الحديـد يكـون في حالـة الأكسـدة 3+ وينبغـي إرجاعـه قبـل المعـايرة. ومعادلة التفاعل مع كلور القصديري المرجع هي:

$$2Fe^{3+} + SnCl_2 + 2Cl^- \rightarrow 2Fe^{2+} + SnCl_4 \qquad (16-12)$$

وينتهي التفاعل لدى اختفاء لون معقد الكلور ـ الحديد (III) الأصفر ويزال الزائـد مـن القصديـري (II) بإضافـة كلـور الزئبق:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \text{ (زيادة)} \rightarrow SnCl_4 + \underline{Hg_2Cl_2} \text{ (كالوميل)} \qquad (17-12)$$

تضاف زيادة كبيرة من $HgCl_2$ البارد مع التحريك. أما إذا أضيف القليل منه أو أضيف ببطء. فـإن بعضـاً مـن الزئبـق سيرجع بالزيادة الموضعية من $SnCl_2$ إلى الزئبق الحر على شكل راسب رمادي. لا يتفاعل الكالوميل Hg_2Cl_2، الذي يبـدو على شكل راسب حليبـي أبيض، بسرعة محسوسة مع ثاني الكرومات أو السيرات، وذلك على العكس من الزئبـق الحـر.

ولتحاشي الزيادة من القصدير (II) وبالتالي خطر تشكل الزئبق، يضاف كلور القصديري بالتنقيط حتى أول نقطة يختفي عندها لون الحديد (II) الأصفر. وإذا لوحظ بعد إضافة $HgCl_2$، تشكل راسب رمادي، فيجب إهمال العينة. كما يمكن أيضاً استعمال كلور القصديري لإرجاع As (V) إلى As (III) و Mo (VI) إلى Mo (V)، وباستخدام $FeCl_3$ كحفاز يمكن إرجاع U (VI) إلى U (IV).

يشيع استخدام المرجعات المعدنية في تحضير العينات، وتستعمل على شكل حشوات حبيبية القوام في أعمدة يمر من خلالها محلول العينة. وتخلص العينة من العمود بالإمرار البطيء لحمض ممدد. وتمتاز هذه الطريقة بعدم تداخل أيونات المعدن الناتجة عن الأكسدة في المعايرة وبعدم وجود أي زيادة من المرجع في المحلول لأن المعدن غير ذواب. وكمثال عليها استخدام الرصاص في إرجاع القصدير (IV):

$$\underline{Pb} + Sn^{4+} \rightarrow Pb^{2+} + Sn^{2+} \qquad (18-12)$$

يحتوي محلول العينة الخارجة من العمود على كل من Pb^{2+} و Sn^{2+} وهو خلو من Pb. يضم الجدول 12 — 4 سلسلة من المرجعات المعدنية العامة وبعض العناصر التي ترجعها. تجري تفاعلات الإرجاع في وسط حمضي، وفي حالة التوتياء يستخدم المعدن على شكل ملغمة مع الزئبق لمنع التفاعل مع الحمض وانطلاق الهيدروجين:

$$Zn + 2H^{+} \rightarrow Zn^{2+} + H_2 \qquad (19-12)$$

وقد تكون العينة، أحياناً، عرضة للتأكسد السريع بالهواء، لذا ينبغي معايرتها في جو من CO_2، وذلك بإضافة بيكاربونات الصوديوم إلى المحلول الحمضي. فمثلاً ينبغي عزل محلول كل من القصدير (II) والتيتانيوم (III) عن الهواء. وأحياناً تستجر العناصر السريعة التأكسد بالهواء من العمود لتسكب مباشرة في محلول الحديد (III) بغمس طرف العمود في محلول الحديد الذي يُرجع بالعينة ليعطي مقداراً مكافئاً من الحديد (II) يمكن معايرته بثنائي الكرومات. وتستعمل هذه الطريقة في معايرة كل الموليبدينوم (III) الذي يتأكسد بالحديد إلى الموليبدينو م (VI) والنحاس (I).

الجدول 12 - 4 المرجعات المعدنية

المرجع	*العنصر المرجع*
Zn (Hg) مرجع جونز	$Fe (III) \rightarrow Fe (II)$, $Cr (VI) \rightarrow Cr (II)$, $Cr (III) \rightarrow Cr (II)$, $Ti (IV) \rightarrow Ti (III)$, $V (V) \rightarrow V (II)$, $Mo (VI) \rightarrow Mo (III)$, $Ce (IV) \rightarrow Ce (III)$, $Cu (II) \rightarrow Cu$
Ag (1 M Hcl) مرجع والدن	$Fe (III) \rightarrow Fe (II)$, $U (VI) \rightarrow U (IV)$, $Mo (VI) \rightarrow Mo (V)$ (2M HCl), $Mo (VI) \rightarrow Mo (III)$ (4 M HCl), $V (v) \rightarrow V (IV)$, $Cu (II) \rightarrow Cu (I)$
Al	$Ti (IV) \rightarrow Ti (III)$
Pb	$Sn (IV) \rightarrow Sn (II)$, $U (VI) \rightarrow U (IV)$
Cd	$ClO_3^- \rightarrow Cl^-$

أكسدة العينة قبيل المعايرة: Oxidation of the Sample Prior to Titration

تحتاج أكسدة معظم العناصر إلى مؤكسدات بالغة القوة، وكمثال عليها حمض فوق الكلور الساخن اللامائي. ويمكن استعمال هذا المركب لأكسدة الكروم (III) لإعطاء ثاني الكرومات، وينبغي الإسراع في تمديد وتبريد المزيج المتفاعل لمنع

الإرجاع، إذ أن محلول حمض فوق الكلور الممدد ليس مؤكسداً قوياً، ويكفي التمديد لإيقاف التفاعل. ويجب التخلص من الكلور الناتج عن إرجاع حمض فوق الكلور، وذلك بغليان المحلول الممدد. انظر الفصل 22 بشأن الاحتياطات عند استعمال حمض فوق الكلور.

> تستخدم العوامل المؤكسدة التي يمكن إزالتها حالاً لأكسدة العينة قبل معايرتها بالعامل المرجع.

أما فوق كبريتات البوتاسيوم (برسلفات البوتاسيوم) فهي عامل مؤكسد ذو قوة زائدة يستعمل في أكسدة الكروم (III) إلى ثاني الكرومات والفاناديوم (IV) إلى الفاناديوم (V) والسيريوم (II) إلى السيريوم (VI) والمنغنيز (II) إلى البرمنغنات. تجري الأكسدة في محلول حمضي ساخن مع ضرورة إضافة مقدار قليل من الفضة للحفز. ويزال الفائض من البرسلفات بالغليان، ولكن هذا الغليان يرجع دائماً بعض البرمنغنات.

يمكن استعمال البروم لأكسدة عدة عناصر مثلاً Ti (I) إلى Ti (III) وأيون اليود إلى اليودات، ويزال الفائض من المؤكسد بإضافة الفينول الذي يتفاعل مع البروم (تفاعل ضم). أما الكلور فهو مؤكسد أقوى من البروم. وتؤكسد البرمنغنات الـ V(IV) إلى V (V) والـ Cr (III) إلى Cr (VI). ولا يجري التفاعل الأخير بسرعة سوى في المحلول القلوي، ولكنه استعمل في أكسدة آثار من الكروم (III) في الوسط الحمضي بالتسخين. ويزال الفائض من البرمنغنات بإضافة الهيدرازين، ويتم التخلص من الزائد منهما بالتسخين. ويؤكسد فوق أوكسيد الهيدروجين (الماء الأوكسجيني) الحديد (II) إلى الحديد (III) والكوبالت (II) إلى الكوبالت (III) في وسط معتدل القلوية والكروم (II) إلى الكروم (VI) في الوسط القلوي الشديد.

وهناك وصف للإجراءات المحددة بشأن طرق تحضير مختلف العناصر في عدد من أنماط العينات تمهيداً لتعيينها بالمعايرة بالأكسدة والأرجاع. إن معايرة الأكسدة والإرجاع الوحيدة التي تطبق في المختبر السريري هي التي تتعلق بتحليل الكالسيوم في الموائع الحيوية. ترسب أوكزالات الكالسيوم وترشح ثم يذاب الراسب في الحمض، وتعاير الاوكزالات الناتجة، التي تكافىء الكالسيوم الموجود في العينة، بمحلول معياري من برمنغنات البوتاسيوم.

وقد استبدلت التقنيات الأكثر حداثة وملاءمة بهذه الطريقة، مثل معايرة القياس التعقيدي مع EDTA (الفصل 8) أو القياس بمطيافية الامتصاص الذري (الفصل 15).

12 ـ 9 المعايرات الكمونية (القياسات الكمونية غير المباشرة):

Potentiometric Titrations (Indirect Potentiometry)

تجري المعايرات الحجمية معتمدة على المشعرات البصرية، أما في الحالات التي لا يتوفر فيها المشعر البصري فالبديل هو استخدام القياس الكموني في تعيين نقطة النهاية. وتعّد المعايرات الكمونية من أكثر أنواع المعايرات صحة لأن الكمون فيها يتبع تغير الفعالية الحقيقي لذلك تتطابق فيها نقطة النهاية مع نقطة التكافؤ. وكما ذكر في نقاش المعايرت الحجمية فهي أكثر حساسية من المشعرات البصرية، لذلك يشيع استعمالها في المحاليل الممددة.

> المشعر الكموني أكثر حساسية وصحة من المشعر البصري.

تتصف المعايرات الكمونية بأنها مباشرة. وتتضمن قياس كمون الكترود مشعر إزاء الكترود مرجع ملائم ورسم تغير فرق الكمون هذا بدلالة حجم المركب المعايِر المضاف، إذ يلاحظ ظهور انقطاع كمون واضح عند نقطة التكافؤ. ونظراً لأن ما يّهم هو تغير الكمون فلا حاجة لمعرفة الكمون الصحيح للالكترود المشعر. ففي معايرات الـ pH مثلاً، لا ضرورة لتدريج الالكترود الزجاجي بمحلول موقي معياري، إذ أن شكل منحني المعايرة يبقى ذاته وقد ينزاح إلى الأعلى أو الأسفل

عن محور الكمون. ومع ذلك يستحسن معرفة قيمة الكمون بشكل تقريبي لنتمكن من تقدير موقع نقطة النهاية وتلافي ما ينجم من صعوبة وشذوذات.

ونظراً لأننا لسنا بصدد القيمة "المطلقة" للكمون، فإن كمون الاتصال السائل يصبح غير مهم. ويبقى ثابتاً إلى حد ما أثناء المعايرة، إذ تهمل التغيرات الطفيفة التي تطرأ عليه بالمقارنة مع تغيرات الكمون الكبيرة عند نقطة النهاية. كما أننا لا نحتاج إلى قراءة الكمون بدقة، لذلك يكفي عادة في مثل هذه المعايرات استعمال مقياس pH تقليدي مدرجاً إلى أقرب 10 ميلي فولط ويمكن قراءة الكمون عليه بدقة 1 ميلي فولط.

معايرات الـ pH: pH Titrations

بيّنا في الفصل 7 أن pH المحلول في معايرات الحمض ـ أساس، يبدي انقطاعاً كبيراً لدى نقطة التكافؤ. ويمكن متابعة تغيرات الـ pH بسهولة بواسطة الكترود زجاجي. فيرسم تغيرات الـ pH بدلالة حجم المركب المعاير نحصل على منحني معايرة مشابه لذلك المبين في الفصل 7. وتؤخذ نقطة "الالتواء" التي تحصل عند نقطة التكافؤ على أنها نقطة النهاية، وتشكل هذه الجزء الأكثر انحداراً من المنحني.

> يستخدم الكترود زجاجي في متابعة معايرات حمض ـ أساس.

يستخدم زوجان من الالكترودات أحدهما الكترود مشعر زجاجي والأخر الكترود مرجع من الكالوميل المشبع في أغلب معايرات الحموض الضعيفة أو الأسس في الوسط المائي: أما في المحاليل اللامائية فيستخدم الكترود SCE من النمط ذي الكم وليس من نمط الاتصال ـ الليفي التقليدي)، وذلك لجعل مقاومة الخلية أصغرية. ولهذا الالكترود وصلة مؤنفة من زجاج مصنفر تأخذ مكانها في نهاية الالكترود. ويرشح KCl مشبع من ثقب في طرف الالكترود ليعطي فيلماً رقيقاً من المحلول بين الكم والاكترود يحقق الاتصال الكهربائي مع المحلول اللامائي. وينبغي وضع الالكترودات أقرب ما يمكن بعضها إلى بعض في حالة المذيبات ذات ثابت ثنائي العزل الكهربائي المنخفض وذلك لإنقاص المقاومة. ويتميز أحياناً الكترود من سلك من الفضة مطلى بكلور الفضة في استعماله كالكترود مرجع عن غيره من الالكترودات. وبالرغم من أن الكترود الزجاج يستجيب في هذه المعايرات اللاعضوية إلى تركيز البروتون المستحلل، فلا توجد علاقة بسيطة بينه وبين الـ pH، لذلك تؤخذ القراءات على سلم الميلي فولط في مقياس الـ pH.

يمكن استعمال زوجي الالكترودات زجاج /SCE في معايرة الحموض في الكحولات، ولكن الكترود الزجاج يفشل في المذيبات الأعلى قلوية، ويفضل استخدام الكترود الانتموان كالكترود مشعر في هذه المذيبات. ويمكن أن يقوم الكترود الزجاج بدور الالكترود المرجع في بعض المذيبات كالبوتيل أمين لأن كمونه يبقى ثابتاً بالإضافة إلى مزية أخرى هي عدم وجود جسر ملحي.

معايرات الترسيب: Precipitation Titrations

ينحصر دور الالكترود المشعر في معايرات الترسيب في متابعة تغيرات الـ pM أو الـ pA، حيث M تمثل الكاتيون الراسب وA الأنيون. وتطبق في معايرة أيون الكلور بأيون الفضة أياً من المعادلتين 11 ـ 3 أو 11 ـ 10 في الفصل 11. يساوي في المعادلة الأولى الحد $\log (1/a_{Ag^+})$ المقدار pAg، ويساوي الحد $\log a_{Cl^-}$ المقدار pCl- في المعادلة الأخيرة. وهكذا سيتغير كمون الكترود الفضة متناسباً مع pAg أو pCl، ويتغير بمقدار 2.3 RT/F فولط (59 ميلي فولط تقريباً) من أجل كل تغير قدره عشرة أضعاف في a_{Ag^+} أو a_{Cl^-}. ويتشابه المنحني بين الكمون وحجم المعاير مع ذلك المبين في الفصل 9-1 (بما أن ثابت = $a_{Ag^+}.a_{Cl^-}$، فإن a_{Cl^-} متناسب مع $1/a_{Ag^+}$ وpCl متناسب مع pAg ونحصل على منحني له ذات الشكل فيما لو رسمنا أو قسنا أياً من pCl أو pAg).

> يستخدم الكترود في متابعة المعايرات بأيون الفضة.

معايرات الأكسدة والإرجاع: Redox Titrations

يشيع استعمال معايرات الأكسدة والإرجاع نظراً لسهولة إيجاد الكترود مشعر مناسب، إذ يكفي لذلك استعمال سلك من معدن خامل كالبلاتين ليقوم بدور الالكترود. وفي العادة تكون كلا الحالتين المؤكسدة والمرجعة ذوابتين وتتغير نسبتهما خلال المعايرة. ويتغير كمون الالكترود متناسباً مع $\log (a_{red}/a_{ox})$، كما في الكمون المحسوب لمنحنيات المعايرة في الشكل 12 ـ 1 من أجل معايرة Fe^{2+} بـ Ce^{4+}. يعين الكمون بواسطة أي من نصفي التفاعل. ويحافظ عادة في هذه المعايرات على الـ pH ثابتاً، مما يؤدي إلى إهمال H^+ في الحد اللوغارتمي من معادلة نرنست.

> يستخدم الكترود خامل، كالبلاتين، في متابعة معايرات الأكسدة والإرجاع.

ويفيد منحني قياس الكمون، كالذي في الشكل 12 ـ 1، في تقييم أو اختيار مشعر بصري مناسب للمعايرة، لاسيما في معايرة جديدة. ويمكن من معرفة كمون الانتقال، انتقاء مشعر يحدث تغير لونه ضمن مجال الكمون هذا. أو يمكن قياس الكمون الحاصل أثناء المعايرة البصرية وملاحظة مجال تغير اللون على منحني قياس الكمون لمعرفة فيما إذا كان هذا التغيير يوافق نقطة التكافؤ.

> يستخدم منحني المعايرة الكمونية لانتقاء مشعر الأكسدة الإرجاع المناسب (E^0_{in} بالقرب من نقطة التكافؤ E)

الالكترودات الانتقائية الأيون في المعايرات: Ion-Selective Electrodes in Titrations

يتساوى الحد $\log a_{أيون}$ في المعادلة 11 ـ 44 مع أيون p-، مما يسمح باستخدام الالكترود الانتقائي الأيون لمراقبة تغيرات الـ pM أثناء المعايرة. فمثلاً يمكن استخدام الكترود زجاجي انتقائي الكاتيون حساس لأيون الفضة لمتابعة تغيرات pAg أثناء المعايرات باستخدام نترات الفضة. أما الالكترود الحساس للكالسيوم فيمكن استعماله في معايرة الكالسيوم بـ EDTA. ويشترط أن لا يكون الكتروداً حساساً لأيون الصوديوم، إذ يستخدم عادة ملح EDTA الصوديومي في هذه المعايرة. أما إذا كان الالكترود يستجيب لأيون آخر في المحلول تبقى فعاليته أثناء المعايرة ثابتة تقريباً عندئذٍ تطبق المعادلة 11 ـ 49، وسوف يتشوه منحني المعايرة لأن كمون الالكترود يتحدد بالحد $\log (a_{أيون} + ثا)$ وليس بـ $\log a_{أيون}$. أما إذا كان إسهام الأيون الثاني ضئيلاً، فسوف يكون تشوه منحني المعايرة محدوداً ويبقى الإنقطاع في نقطة النهاية مقبولاً. وبالمثل يمكن متابعة المعايرات الأنيونية بواسطة الالكترودات الانتقائية الأنيون. فمثلاً يمكن ترسيب أيون الفلور باللانثانيوم (III) مع استخدام الكترود فلوري لتعيين نقطة نهاية المعايرة.

تمتاز معايرات القياس الكموني بأنها أكثر صحة من القياس الكموني المباشر بسبب الريبة المحيطة بقياسات الكمون. فالصحة لا تزيد عن بضعة أجزاء بالمئة في القياسات الكمونية المباشرة، بينما لا تقل الصحة في المعايرة الكمونية عن بضعة أعشار من أجزاء المئة.

> تمتاز المعايرات الكمونية بصحة تزيد عما هي عليه في قياسات ISE لأن كمون الاتصال السائل غير مهم.

ويمكن إيراد الحقائق العامة التالية بشأن المعايرات الكمونية:

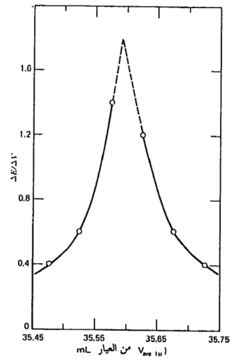
1 ـ تكون قراءات الكمون عادة بطيئة في المحاليل الممددة بالقرب من نقطة النهاية لأن المحلول سيء الأتزان (poised).

2 ـ ليس من الضروري رسم الكمون إلا بالقرب من نقطة النهاية. إذا تضاف مقادير صغيرة من المعاير بجوارها، مثلاً 0.1 مل أو 0.05 مل. وليس من الضروري إضافة الحجم اللازم للوصول إلى نقطة النهاية بدقة، بل يعين باستقراء منحني E بدلالة الحجم.

3 ـ قد تتغير قطبية الالكترود المشعر بالنسبة للالكترود المرجع أثناء المعايرة. أي أن فرق الكمون قد يتحول من قطبية معينة إلى الصفر ثم إلى القطبية الأخرى المعاكسة، وبالتالي ينبغي تبديل قطبية الجهاز الذي نقيس به الكمون.

المعايرات التفاضلية: Derivative Titrations

1 ـ منحني المشتق الأول: لقد لاحظنا سابقاً أن ميل منحني المعايرة أعظمي عند نقطة النهاية. وهذا يعني أن سرعة تغير الكمون بإضافة المعاير تكون أعظمية في هذه النقطة. لذلك إذا تمكنا من رسم سرعة تغير الكمون بتغير الحجم ($\Delta E/\Delta V$) بدلالة الحجم، حصلنا على منحني سنبلي spiked تقع قمة سنبلته عند نقطة النهاية. ويتحقق هذا بسهولة بإضافة زيادات متساوية من المعاير بالقرب من نقطة النهاية. لنعتبر المعطيات الناتجة عن المعايرة كما في الجدول 12 ــ 5، ولنهمل في الوقت الحاضر الأعمدة الأربعة الأخيرة ولنرسم $\Delta E/\Delta V$ بدلالة الحجم للحصول على المشتق الأول المشابه للمنحني



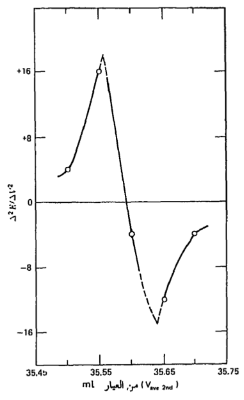
الشكل 12 ـ 2 منحني المشتق الأول الناتج عن منحني المعايرة الكمونية.

المعطى في الشكل 12 ـ 2. ان الحجم المستخدم هو متوسط الحجمين المستعملين لحساب ΔE (العمود VI في الجدول 12 ـ 5)، فالحجم من أجل $\Delta E/\Delta V = 0.4$ هو 35.475 مل وهكذا. ونقطة النهاية، وهي نظرياً قمة هذا المنحني، نجد بالاستقراء أنها تقع عند 35.58 مل. يؤدي هذا الاستقراء إلى ارتياب يمكن تحاشيه جزئياً بمنحني الاشتقاق الثاني (انظر أدناه).

يلاحظ أننا استخدمنا هنا زيادات حجم متساوية بحيث كان بالإمكان رسم ΔE عوضاً عن $\Delta E/\Delta V$، وهذا الأمر ليس ضرورياً ولكنه يختصر الحساب. وبالرغم من إمكانية حساب متوسط الحجم بدقة تصل إلى 0.001 مل عند الرسم، لكننا، عملياً، لسنا محقين في تقرير نقطة النهاية بدقة أكبر من 0.01 مل.

I V, mL	II $E_{vs.ref}$, VOLTS	III ΔE	IV ΔV_{1st}	V $\Delta E/\Delta V_{1st}$	VI V_{ave} for 1st Deriv.plot	VII $[\Delta(\Delta E/\Delta V_{1st})$	VII ΔV_{2nd}	IX $\Delta^2E/\Delta V^2$ $[\Delta(\Delta E/\Delta V_{1st})/\Delta V_{2nd}]$	X V_{ave} for 2nd Deriv.plot
35.45	0.630								
		0.020	0.05	0.4	35.475				
35.50	0.650					+0.2	0.05	+4	35.500
		0.030	0.05	0.6	35.525				
35.55	0.680					+0.8	0.05	+16	35.550
		0.070	0.05	1.4	35.757				
35.60	0.750					−0.2	0.05	−4	35.600
		0.060	0.05	1.2	35.625				
35.65	0.810					−0.6	0.05	−12	35.650
		0.030	0.05	0.06	35.675				
35.70	0.840					−0.2	0.05	−4	35.700
		0.020	0.05	0.4	35.725				
35.75	0.860								

2 ـ منحني الاشتقاق الثاني: ينبغي للمشتق الثاني لمنحني المعايرة نظرياً أن يمر من الصفر عند نقطة التكافؤ. وتوضح الأعمدة الأربعة الأخيرة من الجدول 12 ـ 5 كيفية الحصول على هذا المنحني. فالمشتق الثاني هو سرعة تغير المشتق الأول



الشكل 12 ـ 3 منحني المشتق الثاني الناتج عن منحني المعايرة الكمونية

(العمود VII) بتغير متوسط الحجم (العمود VIII). إذن تعطي قسمة العمود VII على العمود (VIII) المشتق الثاني، Δ^2E/Δ^2V (العمود IX) ولرسم منحني المشتق الثاني يستخدم متوسط الحجمين المتتالين (العمود X) اللذين استعملا في رسم المشتق الأول (العمود VI). انظر الشكل 12 ـ 3 وهنا أيضاً نقوم ببعض الاستقراء، ولكنه أقل أهمية منه في منحني المشتق الأول. وقد اعتمدت القيمة 35.58 مل من أجل نقطة النهاية. ونحن هنا أيضاً محقون في إيراد هذه القيمة إلى أقرب 0.01 مل. وكذلك، بما أن زيادات الحجم المضافة متساوية، فإن V_{2nd} ثابت، وكان بالإمكان رسم العمود VII وليس العمود IX لتوفير الجهد في الحسابات. على أن هذا ليس ممكناً، إذا لم تكن زيادات الحجم المضافة متساوية. انظر المرجع 4 (Cartre and Huff) بشأن مناقشة المشتق الثاني ومنحنياته.

وينبغي في كلا الطريقتين أن لا تكون زيادة الحجم كبيرة لئلا يكون عدد النقاط حول نقطة النهاية غير كافٍ. فإذا كانت الزيادات صغيرة بما يكفي، عندئذٍ قد يكون استقراء منحنيات المشتق الثاني غير ضروري، لوجود نقطتين أو أكثر على الجزء المستقيم من المنحني الذي يمر من الصفر. ومن جهة ثانية على الزيادات أن لا تكون ضئيلة جداً كيلا تقع ضمن الخطأ التجريبي المرتكب في قياس الحجم. وعادة يزيد عدد النقاط المقيسة عما هو مبين هنا، وبالطبع لا نلجأ لهذه الزيادة الضئيلة في الحجم إلا بجوار نقطة النهاية. وفي بعض المعايرات يكون انقطاع الكمون كبيراً بما يكفي ليلاحظ مقدار تغير الكمون مع إضافات حجم متساوية وأن تؤخذ نقطة النهاية على أنها النقطة ذات التغير الأكبر. كذلك قد يكون من الأسهل أحياناً إجراء المعايرة حتى كمون نقطة النهاية فحسب والتي سبق أن عينت بالحساب أو تجريبياً من منحني المعايرة المقيس.

يجب إيراد كلمة تحذير تتعلق بالطرائق التفاضلية. فالمشتقات تميل إلى زيادة الضجيج أو تبعثر نقاط المعطيات، وتسوء الحالة أكثر في المشتق الثاني. لذلك إذا كانت المعايرة عرضة للضجيج أو انحراف الكمون فالمفضل استخدام طريقة المنحني المباشر.

في كل مرة نحسب المشتق يتضخم الضجيج.

منحنيات غران في تعيين نقطة النهاية: *Gran's Plots for End Point Detection*

لنفرض أننا عوضاً من رسم كمون الالكترود (الذي هو تابع لوغارتمي للتركيز) بدلالة حجم المعاير، رسمنا تركيز العينة المتبقي عند كل نقطة من نقاط المعايرة، سنحصل من حيث المبدأ على خط مستقيم (بإهمال تغيرات الحجم)، يتناقص فيه التركيز إلى الصفر عند نقطة التكافؤ (بفرض أن توازن تفاعل المعايرة يقع إلى أقصى اليمين). وهذا ناجم عن أنه لدى معايرة 20 % يبقى مقدار 80 % من العينة، وعند معايرة 50 % يبقى مقدار 50 %، ولدى معايرة 80 % يبقى 20% من العينة وهكذا دواليك. (عملياً يجري رسم منحني في منطقة نقطة النهاية). وبالمثل فإن تركيز المعاير بعد نقطة التكافؤ يكون تابعاً خطياً للتركيز المتزايد يُستقرأ إلى التركيز صفر عند نقطة النهاية.

لندرس معايرة أيون الكلور بمحلول نترات الفضة. وباستثناء جوار نقطة التكافؤ حيث قابلية الانحلال تصبح ذات شأن بالمقارنة مع الكلور غير المتفاعل، يحسب تركيز الكلور في المحلول في أي نقطة من نقاط المعايرة من عدد المولات الابتدائية مطروحاً منها المولات التي تفاعلت مع $AgNO_3$:

$$[Cl^-] = \frac{M_{Cl}\,\text{مل}_{Cl} - M_{Ag}\,\text{مل}_{Ag}}{\text{مل}_{Cl} + \text{مل}_{Ag}} \qquad (20-12)$$

ويعطي كمون الالكترود الانتقائي لأيون الكلور (بإهمال معاملات الفعالية) بالعلاقة:

$$E_{\text{خلية}} = k - S \log [Cl^-] \qquad (21-12)$$

أو

$$\log\,[Cl^-] = \frac{k - E_{\text{خلية}}}{S} \qquad (22 - 12)$$

وبتعويض (12 - 20) في (12 - 22):

$$\log\left(\frac{M_{Cl}\,\text{مل}_{Cl} - M_{Ag}\,\text{مل}_{Ag}}{\text{مل}_{Cl} + \text{مل}_{Ag}}\right) = \frac{k - E_{\text{خلية}}}{S} \qquad (23 - 12)$$

$$(\text{مل}_{Cl} + \text{مل}_{Ag})\ \text{antilog}\left(\frac{k - E_{\text{خلية}}}{S}\right) = M_{Cl}\,\text{مل}_{Cl} - M_{Ag}\,\text{مل}_{Ag} \qquad (24 - 12)$$

ويعطي رسم Agمل (المتحول) بدلالة الطرف الأيسر للمعادلة مستقيماً (القراءات مصححة من أجل تغيرات الحجم في الحسابات أعلاه)، يسمى بمنحني غران (Gran) (انظر المراجع 5 - 7). تحصل نقطة التكافؤ عندما يتحقق ميلي مول Ag = ميلي مول Cl ، أي عندما يصبح الطرف الأيسر (المحور y) صفراً. وسيكون المنحني مماثلاً لذلك الموضح في الشكل 12 ــ 4. يلاحظ تحدب بالقرب من نقطة النهاية نظراً لقابلية الإنحلال المحدودة لكلور الفضة، وهذا يعني أن حد تمام اللوغارتم لا ينتهي إلى الصفر (إذ سينتهي الكمون عندئذٍ إلى اللانهاية)، لذلك يجري الاستقراء على عدة نقاط قبيل نقطة النهاية.

يحول منحني غـران الاستجابة اللوغارتمية إلى منحني خطي.

ويقتضي تطبيق المعادلة (12 - 24) لإعطاء منحني غـران معرفـة الثـابت k في معادلـة نرنسـت وذلـك لإنشـاء التقـاطع الصفري مع المحور y. ويمكن تعيين التقاطع (وكذلك الميل) من المحاليل المعيارية.

يمكن كذلك إنجاز رسم منحني غران اختبارياً بالعديد من الطرق. إذ يمكن إنشاء منحني معايرة بـين الكمـون وتركـيز العينة المحلّلة يستخدم لتحويل قراءات الكمون مباشرة إلى تراكيز، وعندئذٍ سيقابل تقاطع نقطة النهاية الـتركيز صفـر علـى المحور y. أو يمكن باستخدام السلم اللوغارتمي على جهاز قياس الكمون (مقياس الـ pH)، قراءة قيم التراكيز مباشرة وذلك بعـد تدريـج السلم بـمحلول واحـد أو أكـثر من المحاليل المعياريـة (يقـابل كـل 59/n ميلـي فولـط تغـيراً في الـتركيز قـدره عشـرة أضعـاف) وبطريقـة بديلـة يمكـن رسـم تمـام لوغـارتم الكمـون أو الــ pH، بعـد حسـابه، بدلالـة حجـم المعـايِر (Eα log C, antilog EαC) يقابل التقاطع في هذه الحالة الكمون المعيّن من أجل تركيز صفر للعينة المحلّلة.

يمكن كذلك الحصول على منحني غران الموافق لمعايِر بعد نقطة النهاية (حيث يزداد هنا حد اللوغارتم خطياً من الصفر عند نقطة النهاية).

ويفضل هنا تعيين كمون التقاطع من معايرة الشاهد واستقراء الجزء الخطي من المحور y إلى صفر الميلي ليتر.



الشكل 12 ـ 4 منحني غران كما يعطي بالمعادلة (12 ـ 24).

وينبغي تصحيح قيم تمام اللوغارتم، التي تتناسب مباشرة مع التركيز من أجل تغيرات الحجم وذلك بضرب القيم الملاحظة بالعامل $V/(V + v)$ حيث V هو الحجم الابتدائي و v هو الحجم المضاف.

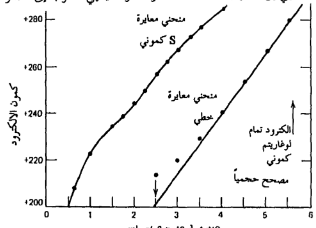
وتمتاز منحنيات غران، إلى جانب خطيتها في أنها لا تتطلب قياسات حول نقطة النهاية حيث يميل الكمون إلى الإنحراف بسبب انخفاض مستوى تركيز الأيون قيد التعيين وحيث يلتزم بإضافة زيادات جد طفيفة من المعاير. ولا يحتاج هنا إلا لبضع نقاط على المستقيم بعيداً عن نقطة النهاية.

لا نحتاج في منحني غران إلى بلوغ نقطة النهاية تماماً في المعايرة.

يبين الشكل 12 ـ 5 منحني غران نموذجي، وذلك من أجل معايرة مقدار ضئيل من الكلور بأيون الفضة. يراقب الزائد من المعاير (الفضة) بالكترود Ag/Ag_2S. ويبين الشكل منحنياً متناسباً مع تركيز المعاير (محور التراتيب على اليمين) بالإضافة إلى المنحني الكموني الاعتيادي ذي الشكل S (محور التراتيب على اليسار)، ويلاحظ حصول نقطة التواء صغيرة نتيجة للتراكيز الضئيلة المستعملة. يستقرأ المنحني المستقيم رجوعاً إلى المحور الأفقي لتعيين نقطة النهاية (تجري معايرة محلول شاهد ويستقرأ المنحني الخطي إلى الحجم صفر ليتعين المحور الأفقي بدقة). يدل الإنحناء حول نقطة النهاية على قابلية إنحلال الراسب بقدر لا يستهان به وعلى تفكك المعقد وغير ذلك.

تجنى عدة فوائد من المنحنيات الخطية. إذ لا يحتاج إلا إلى عدد قليل من النقاط لتعيين الخط المستقيم، وتتحدد نقطة النهاية بسهولة باستقراء الخط إلى المحور الأفقي. ولا يحتاج للدقة في تعيين النقاط سوى في النقاط التي تبعد قليلاً عن نقطة التكافؤ، حيث يكون المحلول المعاير موجوداً بكمية زائدة تكفي لكبت تفكك ناتج المعايرة وحيث تكون استجابة الالكترود سريعة لأن واحداً من الأيونات موجود بكمية زائدة نسبياً بالمقارنة مع كميته في نقطة التكافؤ. وتتعين نقطة النهاية، في حالة الالتواء الضئيل (الشكل 12 ـ 5)، بسهولة أكبر بمنحني غران.

ويمكن أيضاً الحصول على منحنٍ من نمط غران برسم مقلوب منحني المشتق الأول، أي $\Delta E/\Delta V$ بدلالة V. وبما أن $\Delta V/\Delta E$، في المعايرة التفاضلية، ننتهي إلى اللانهاية عند نقطة التكافؤ، فسوف ينتهي المقلوب إلى الصفر عند تقاطع الخطين،



الشكل (12 ـ 5) منحني غران في معايرة 100 مل من محلول Cl^- تركيزه 5×10^{-5} M، بنترات الفضة باستخدام الكترود Ag_2S

ينتج عن ذلك منحن على شكل حرف V. يرسم هنا متوسط الحجم بين زيادتين، كما في رسم منحني المشتق الأول. ينبغي تصحيح قيم $\Delta E/\Delta V$ من أجل تغيرات الحجم للحصول على مستقيمات (يعتمد $\Delta E/\Delta V$ خطياً على تغيرات الحجم).

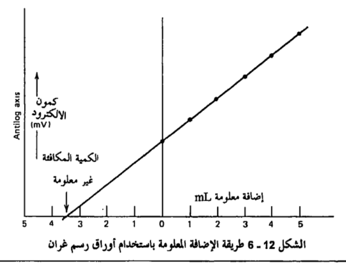
يمكن استعمال المشتق الأول في المعايرة لإنشاء منحني غران.

وأكثر ما يكون المنحني من نمط غران ملائماً في طرق "الإضافات المعيارية" أو "الإضافات المعلومة". إذ تفيد طرق الإضافات المعيارية في التدريج في الحالات التي يؤثر فيها جسم (Matrix) العينة، في إشارة العنصر المحلّل. وتتلخص الطريقة بتسجيل إشارة العينة، ثم يضاف إليها مقدار معلوم من المحلول المعياري ويقاس التغير الطارىء على الإشارة، وبذلك نحصل على تدريج بدلالة جسم العينة المجهولة ذاته، إذ يفترض أن يكون للجسم الأثر ذاته على كل من العينة والمحلول المعياري. والذي يجري تدريجه هنا هو استجابة الالكترود. وتكون الاستجابات في أغلب الطرق التحليلية تابعاً خطياً للمجهول في العينة، في حين أنها في القياس الكموني لوغارتمية. ويمكن بواسطة منحني من نمط غران تحويلها إلى منحني خطي، مما يبسط الحسابات. ففي هذه الطريقة يسجل في البدء كمون العينة ثم يضاف إليها مقادير معلومة من المحلول المعياري ويقاس الكمون بعد كل إضافة. ترسم قيم تمام لوغارتم هذه القراءات كتابع لمقدار المحلول المعياري المضاف، ويرسم أفضل المستقيمات بينها (مثلاً بالتلبيق وفق طريقة أصغر المربعات). ويعطي الاستقراء إلى المحلول الأفقي (المحدد من قياسات مماثلة على محلول "شاهد" مع الاستقراء إلى التركيز صفر). المقدار المكافىء من المجهول المحلّل في العينة (الشكل 12 — 6).

> تصحح طريقة التدريج بالإضافات المعيارية تأثير جسم العينة، إذ يضاف العيار إلى العينة.

ولتحاشي الحاجة إلى تصحيح الحجم في طريقة الإضافات المعيارية هذه، تجري إضافات العيار بحجوم صغيرة وبتراكيز عالية. مثلاً تؤدي إضافة 100 µ L من محلول معياري ذي تركيز 1000 ppm إلى عينة حجمها 10mL إلى زيادة في التركيز قدرها 10 ppm، بينما لا تتجاوز زياد الحجم 1% فتهمل. ويشترط أن تكون زيادات التركيز مقاربة للتركيز المجهول.

ويمكن أيضاً تطبيق الإضافات المعيارية، رياضياً، كما هو موضح في المثال التالي.



الشكل 12 ـ 6 طريقة الإضافة المعلومة باستخدام أوراق رسم غران

مثال (12 ـ 10): يعين تركيز أيون الكالسيوم في المصل باستخدام الكترود انتقائي الأيون. يبلغ كمون الالكترود المقيس في العينة 217.6 mV +. ويصبح 226.8 mV بعد إضافة 100 µL من محلول معياري تركيزه 2000 ppm إلى 2.0 مل من العينة. فبفرض ان الاستجابة نرنستية (59.2/2 ميلي فولط لكل تغير في الفعالية قدره عشرة أضعاف)، احسب تركيز أيون الكالسيوم في العينة.

الحل:

يستجيب الالكترود نرنستياً للتركيز لأن الوسط وقوة التأين لا يختلفان بين العينة والمحلول المعياري (انظر الفصل 11 القسم 11 ـ 8). يمكن أن نكتب

$$E = k + 29.6 \log [Ca^{2+}]$$

يخضع العيار (0.100 مل) لدى إضافته إلى العينة (2.00 مل)، إلى تمديد قدره 1:20 ليعطي تركيزاً مضافاً قدره 100 ppm أو بدقة أكبر نجري التصحيح للتغير الطارىء على الحجم وقدره 5 % فيكون التركيز:

$$C = 2000 \text{ ppm} \times \frac{0.100 \text{ mL}}{2.10 \text{ mL}} = 95.2 \text{ ppm}$$

نفرض أن التركيز المجهول هو x مقدراً بالجزء في المليون:

$$217.6 \text{ mV} = k + 29.6 \log x \quad (1)$$

$$\underline{226.8 \text{ mV} = k + 29.6 \log (x + 95.2)} \quad (2)$$

نطرح (2) من (1):

$$-9.2 \text{ mV} = 29.6 \log x - 29.6 \log (x + 95.2)$$

$$-9.2 \text{ mV} = 29.6 \log \frac{x}{x + 95.2}$$

$$\log \frac{x}{x + 95.2} = -0.31_1$$

$$\frac{x}{x + 95.2} = 0.467$$

$$x = 83.5 \text{ ppm}$$

في حالة جهل الميل الحقيقي للالكترود يُلجأ إلى الإضافات المعيارية المتعددة لتحديد الشكل الحقيقي.

الأسئلة

1 ـ صف الطرق البصرية التي يمكن بها تعيين نقاط النهاية في معايرات الأكسدة والإرجاع.

2 ـ اذكر الفرق بين القياس اليودي والقياس اليودوي.

3 ـ لماذا تجرى المعايرات اليودية عادة في محلول معتدل بينما تجرى المعايرات اليودوية في محلول حمضي؟

4 ـ هل تتطابق نقطتا التكافؤ والنهاية في المعايرة بالبرمنغنات؟ اشرح واقترح كيفية تصحيح الاختلافات الناشئة عن ذلك.

5 ـ اشرح وظيفة كاشف زيمرمان ـ راينهاردت في معايرة الحديد (II) بالبرمنغنات.

مسائل

موازنة معادلات الأكسدة والإرجاع

6 ـ وازن التفاعلات المائية التالية:

(a) $IO_3^- + I^- \rightarrow I_2$ (محلول حمضي)

(b) $Se_2Cl_2 \rightarrow H_2SeO_3 + Se + HCl$

(c) $H_3PO_3 + HgCl_2 \rightarrow \underline{Hg_2Cl_2} + H_3PO_4 + HCl$

7 ـ وازن التفاعلات المائية التالية:

(a) $MnO_4^{2-} \rightarrow MnO_2 + MnO_4^-$ (محلول قلوي)

(b) $MnO_4^- + H_2S \rightarrow Mn^{2+} + S$

(c) $SbH_3 + Cl_2O \rightarrow H_4Sb_2O_7 + HCl$

(d) $FeS + NO_3^- \rightarrow Fe^{3+} + NO_2 + S$ (محلول حمضي)

(e) $Al + NO_3^- \rightarrow AlO_2^- + NH_3$

(f) $FeAsS + ClO_2 \rightarrow Fe^{3+} + AsO_4^{3-} + SO_4^{2-} + Cl^-$ (محلول حمضي)

(g) $K_2NaCo(NO_2)_6 + MnO_4^- \rightarrow K^+ + Na^+ + Co^{3+} + NO_3^- + Mn^{2+}$ (محلول حمضي)

8 ـ يمزج حجمان متساويان من $TlNO_3$ بتركيز 0.20 M و Br_2 بتركيز 0.20 M في 1M من HCl. ما هو الكمون في المحلول (إزاء NHE)؟

9 ـ احسب كمون المحلول (إزاء NHE) لدى معايرة 50 مل من Fe^{2+} تركيزه 0.100 M في $HClO_4$ تركيزه 0.100 M بمحلول $Cr_2O_7^{2-}$ تركيزه 0.0167 وذلك بعد الإضافات 10 و 25 و50و 60 مل من المحلول المعاير.

10 ـ احسب كمون المحلول (إزاء NHE) في معايرة 100 مل من محلول Fe^{2+} تركيزه 0.10 M في H_2SO_4 تركيزه 0.50 M ببرمنغنات البوتاسيوم تركيزها 0.200 M عند إضافة 10.0, 50.0, 100 مل من المعاير. افترض أن H_2SO_4 كامل التأين.

كمونات نقطة التكافؤ

11 ـ ماذا سيكون الكمون لدى نقطة التكافؤ في معايرة Fe^{3+} بـ Sn^{2+}؟

12 ـ اشتقت المعادلة 12 ـ 2 باستخدام نصفي تفاعل بقيمة n واحدة لكليهما. اشتق معادلة مماثلة للتفاعل التالي (المستخدم في المسألة 11) باستعمال قيم n العددية:

$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

13 ـ اشتق معادلة مشابهة للمعادلة 12 ـ 2 من أجل التفاعل التالي، مع إدخال حد أيون الهيدروجين:

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$

استخدم المعادلة المشتقة في حساب كمون نقطة النهاية في المعايرة المذكورة في المثال 12 ـ 6 وقارن بالقيمة الناتجة في ذلك المثال في حساب التراكيز التوازنية.

14 ـ احسب فرق كمون كل من الخلايا التالية قبل التفاعل، وكذلك كمون كل من أنصاف الخلايا بعد التفاعل. احسب أيضاً ثوابت التوازن للتفاعلات:

(a) $Zn|Zn^{2+}$ (0.250 M) || Cd^{2+} (0.0100M) | Cd

(b) Pb | Pb^{2+} (0.0100 M) || I_3^- (0.100 M), I^- (1.00 M) | Pt

الحسابات الكمية

15 ـ يقطر السيلينيوم من عينة ترابية تفوق 10.0 غ، على شكل رابع بروم ويجمع في محلول مائي ليحلمه هناك إلى SeO_3^{2-}. يعين الأيون SeO_3^{2-} يودوياً، فنحتاج لمعايرته إلى 4.5 مل من محلول التيوسلفات المعياري. فإذا كان عيار الثيوسلفات يساوي 0.049 ملغ من $K_2Cr_2O_7$/مل، فما هو تركيز السيلينيوم في التربة مقدراً بالجزء في المليون (ppm)؟

16 - يرسب الكالسيوم في عينة من المصل حجمها 5.00 مل على شكل CaC_2O_4 بواسطة أوكزالات الأمونيوم. يذاب الراسب بعد ترشيحه في الحمض ثم يسخن المحلول الناتج وتعاير الاوكزالات بمحلول من $KMnO_4$ تركيزه 0.0010 M فيلزم 4.94 مل. احسب تركيز الكالسيوم في المصل مقدراً بالميلي مكافىء/ ل.

17 - تحل عينة تزن 2.5 غرام وتحتوي على Na_2HAsO_3. As_2O_5 ومادة أخرى خاملة وتعدل الـ pH للاعتدال بزيادة من $NaHCO_3$. يعاير As (III) بمحلول I_2 0.150 M، فيلزم 11.3 مل للوصول إلى نقطة النهاية. يحمض المحلول عندئذٍ، حيث يكون جميع الزرنيخ الآن فيه بالحالة +5 بـ HCl، وتضاف زيادة من KI، ثم يعاير المتحرر من I_2 بـ $Na_2S_2O_3$ تركيزه 0.120M فيلزم 41.2 مل. احسب النسبة المئوية من As_2O_5 و Na_2HAsO_3 في العينة.

18 - إذا كان يتفاعل 1.00 مل من محلول $KMnO_4$ مع 0.125 غراماً من Fe^{2+}، وإذا كان يتفاعل 1.00 مل من محلول $KHC_2O_4.H_2C_2O_4$ مع 0.175 مل من محلول $KMnO_4$، احسب عدد الميلي ليترات من محلول NaOH ذي التركيز 0.200 M الذي سيتفاعل مع 1.00 مل من الأوكزالات الرباعية (البروتونات الثلاثة في الأوكزالات قابلة للمعايرة).

19 - يعين محتوى نفاية مصنع لمعجونة الورق من الكبريت بواسطة الكترود انتقائي للكبريت بطريقة التدريج بالإضافات المعيارية. تمدد عينة حجمها 10.0 مل بالماء لتصبح 25.0 مل فتعطي قراءة كمون تساوي 216.4– ميلي فولط. وتعطي عينة أخرى حجمها 10.0 مل مضافاً إليها 1.0 مل من محلول كبريت معياري تركيزه 0.030 M قراءة كمون قدرها 224.0– ميلي فولط وذلك بعد تمديدها بالماء إلى 25.0 مل. احسب تركيز الكبريت في العينة.

منحنيات غران

20 - بيّن مبتدئاً بصيغة K_a للحمض الضعيف HA وتبديل حجوم المعاير لـ [HA] و[A⁻]، أن العلاقة التالية يمكن تطبيقها حتى نقطة التكافؤ في معايرة HA بأساس قوي B:

$$V_B\,(H^+) = K_a\,(V_{\text{نقطة التكافؤ}} - V_B) = V_B 10^{-pH}$$

حيث V_B هي حجم الأساس المضاف و $V_{\text{نقطة التكافؤ}}$ هي الحجم المضاف لدى نقطة التكافؤ. يعطي المنحني المرسوم بين V_B و $V_B 10^{-pH}$ مستقيماً ميله يساوي $-K_a$ ونقطة قاطعه تقابل نقطة التكافؤ.



القياسات الفولطية والمحسات الكهركيميائية

VOLTAMMETRY AND ELECTROCHEMICAL SENSORS

تتضمن الطرق الكهرليتية بعضاً من أكثر التقنيات الآلية دقة وحساسية. تعتمد هذه الطرق على أكسدة العينة المحللة أو إرجاعها لدى الكترود ملائم ثم الربط بين كمية الكهرباء (مقدار التيار) المصروفة في التحليل الكهربائي وبين كمية العينة المحللة. وقد يكون التحليل الكهربائي تاماً، كما في الطرق الوزنية الكهربائية أو الطرق الكولونية. وتناسب هذه الطرق عادة العينات ذات المقادير الكبيرة، مثلاً تلك العينات التي تحتوي على ميلي مول من المادة المحلّلة مع إمكانية قياس المقادير الأقل في بعض الحالات. وقد يكون جزء العينة المحلل كهربائياً محدوداً جداً، وربما مهملاً في واقع الأمر، كما في تقنية التيار ـ فرق الكمون في القياس الفولطي، إذ يمكن قياس كميات من مرتبة الميكرومول أو أقل من ذلك. وبما أن الكمون الذي تتأكسد عنده عينة مجهولة أو ترجع يعتمد على نوعية المادة، يمكن تحقيق الإنتقائية في طرق التحليل الكهرليتية بالاختيار المناسب لكمون التحليل. ونظراً لاتصاف هذه الطرائق بالنوعية والتحديد، فلا حاجة للفصل المسبق في أكثر الأحيان، ولذلك فهي طرائق تحليل تتصف بالسرعة.

سنناقش في هذا الفصل طرائق القياس الفولطية والمحسات الكهركيميائية المرتبطة بها، بما فيها الالكترودات المعدلة كيميائياً. وتستخدم تقنية القياسات الفولطية (voltammetry) في التحليل الكهربائي الميكروي الكتروداً ميكروياً. ويتم هنا مسح الكمون حيث يعطي محلول ممدد للعينة المجهولة تياراً حدياً عند كمون معين، في مجال الميكرو آمبير أو أقل، يكون متناسباً مع تركيز المادة المجهولة. أما القياسات الآمبيروية (Amperometry) فهي تطبيق للقياسات الفولطية عند كمون محدد، بهدف تتبع تغير تركيز المادة المحلّلة، مثلاً أثناء معايرتها، بتتبع تغير التيار. تشكل القياسات الآمبيروية أيضاً أساس بعض المحسات الكهركيميائية.

ونصف هنا بالتفصيل كلاً من هذه التقنيات. وسيكون من المفيد مراجعة الفصل 11 المتعلق بالقياسات الكمونية قبل قراءة هذا الفصل.

13 ـ 1 القياسات الفولطية: Voltammetry

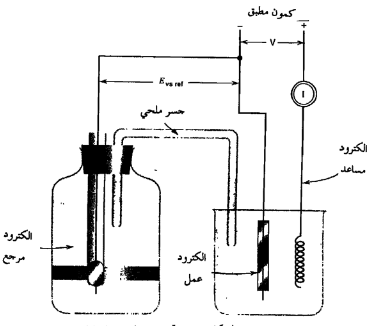
إن القياس الفولطي هو في أساسه عملية تحليل كهربائي على مستوى ميكروي، باستخدام الكترود ميكروي عامل (مثلاً سلك من البلاتين). وكما يدل عليها اسمها فهي تقنية تيار ـ فرق كمون. يغير كمون الالكترود الميكروي العامل (بالمسح ببطء) ويسجل التيار الناتج كتابع للكمون المطبق. ويسمى المنحني الناتج: الفولطاموغرام (voltammogram). ولدى وجود مادة فعالية كهربائياً (قابلة للأكسدة أو للإرجاع) يتسجل التيار عندما يصبح الكمون المطبق سالباً أو موجباً بمقدار يكفي لتحليل المادة كهربائياً. [اصطلاحاً يكون تيار الإرجاع الكاثودي موجباً +، وتيار الأكسدة الأنودي سالباً ـ]. فإذا كان المحلول ممدداً فسيصل التيار إلى قيمة حدية، لأن المادة المحلّلة لا تستطيع النفوذ إلى الالكترود والتحلل

كهربائياً هناك إلا بسرعة محددة، تتعلق بتركيزها. وسوف نرى فيما يلي أن التيار الحدي متناسب مع تركيز العينة المحللة. ويبقي الالكترود الميكروي التيار ضمن حدود بضعة ميكروآمبيرات أو أقل، أي أن تركيز مادة الاختبار في المحلول، يبقى عملياً، في أغلب التطبيقات ثابتاً بعد تسجيل المنحني الفولطي.

> في القياس الفولطي يمسح الكمون لدى الكترود ميكروي فترجع العينة أو تتأكسد لدى كمون معين. ويزداد التيار متناسباً مع تركيز المادة المحللة.

خلية القياس الفولطي: The Voltammetric Cell

تتألف خلية القياس الفولطي من الالكترود الميكروي العامل، والكترود مساعد والكترود مرجع، ويكون الأخير عادة الكترود SCE. ويستخدم مثبت الكمون (potentiostat) للتحكم في الكمون. يسجل تيار الالكترود العامل كتابع لكمونه المقيس إزاء الالكترود المرجع، ولكن يطبق فرق الكمون ويقاس التيار بين الالكترودين العامل والمساعد. كما في الشكل 13 - 1.



الشكل 13 - 1 تجهيزات القياس الفولطي

وبهذه الطريقة يكون منحني التيار - فرق الكمون في منأى عن تأثير مقاومة المحلول التي تؤدي إلى نشوء هبوط iR (هبوط كموني) بين الالكترودين العامل والمساعد، كما هو الحال في المحاليل اللامائية. أما الكمون المسجل فهو الذي بين الالكترودين العامل والمرجع عندما لا يكون هناك عملياً مرور للتيار.

منحني التيار - فرق الكمون: The Current - Voltage Curve

تنسب الكمونات في القياس الفولطي، اصطلاحاً، إلى الكترود الكالوميل المشبع (SCE). ويمكن استخدام العلاقات التالية لتحويل الكمونات المنسوبة إلى SCE إلى ما يقابلها من كمونات منسوبة إلى NHE، والعكس بالعكس:

> انظر المسألة *11 ـ 4* والشكل *11 - 5* في الفصل *11* من أجل تحويل الكمونات من الكترود مرجع إلى آخر.

$$E_{vsSCE} = E_{vsNHE} - 0.242 \qquad (1 - 13)$$

تستخدم هذه العلاقة لحساب الكمون اللازم للتحليل الكهربائي لأيون قيد الاختبار لدى الكترود ميكروي. نفرض مثلاً أن لدينا محلول نترات الكادميوم 10^{-3} M في خلية اختبار مع الكترود ميكروي من الكربون ولنطبق فرق كمون بين الالكترودين العامل والمساعد، جاعلين الالكترود الميكروي سالباً بالنسبة للـ SCE. سيكون تفاعل الالكترود كما يلي:

$$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd \qquad E^0 = -0.403\ V \qquad (2 - 13)$$

إن خلية القياس الفولطي لا تعدو أن تكون خلية تحليل كهربائي التفاعل الكهركيميائي فيها، نتيجة للكمون المطبق، هو عكس التفاعل التلقائي (كما في الخلية الغلفانية). انظر الفصل *10* القسم *10 - 2*.

ويمكن حساب القيمة الأصغرية لكمون الالكترود العامل كي يبدأ في إرجاع الكادميوم (الـ emf المعاكسة اللازمة لإرغام التفاعل على الحدوث) من معادلة نرنست (الفصل 11):

$$E_{vs.\,SCE} = -0.403 - \frac{0.0592}{2} \log\frac{1}{10^{-3}} - 0.242 = -0.556\ V \qquad (3 - 13)$$

يدعى هذا "كمون التفكك". ومع تجاوز الكمون المطبق قيمة كمون التفكك، سيزداد التيار خطياً وفق قانون أوم:

$$i = \frac{E}{R_{\text{الدارة}}} = kE \qquad (4 - 13)$$

ومع تقدم عملية التحليل الكهربائي، يصبح المحلول بجوار الالكترود فقيراً بالأيونات نتيجة لإرجاعها، مؤدياً إلى تدرج في التركيز بين سطح الالكترود وبقية المحلول. وطالما أن الكمون المطبق صغير فإن الأيونات من بقية المحلول يمكن أن تنتشر بسرعة كافية إلى الالكترود للحفاظ على تيار التحليل الكهربائي. ولكن مع ازدياد الكمون يزداد التيار، مؤدياً إلى ازدياد تدرج التركيز وهكذا فإن على الأيونات أن تنتشر بسرعة أكبر كي تحافظ على التيار. ويكون تدرج التركيز، وبالتالي سرعة الانتشار متناسباً مع التركيز في بقية المحلول. وبما أن المحلول ممدد فسوف يصل الكمون بالنتيجة إلى قيمة تصبح فيها سرعة الانتشار أعظمية حيث ترجع معها جميع الأيونات بالسرعة ذاتها التي يمكن أن تنتشر بها إلى سطح الالكترود. وهكذا يتم الوصول إلى قيمة "التيار الحدي" i_l، وعندها لا تؤدي زيادة الكمون إلى أية زيادة في التيار.

نصل إلى التيار الحدّي لأن العينة يجري تحليلها كهربائياً بالسرعة ذاتها التي يمكن أن تنتشر بها إلى الالكترود.

يوضح الشكل 13 - 2 منحني تيار - فرق كمون نموذجي. فإذا حُرِّك المحلول أو دُوِّر الالكترود صار المنحني بشكل الحرف S (المنحني a). أي أن التيار الحدي يبقى ثابتاً حالما ينشأ. والسبب في هذا يعود إلى أن "طبقة الانتشار" أو ثخانة تدرج التركيز الذي يجب أن ينتشر عبره المركب المحلَّل تبقى ثابتة وصغيرة نظراً لأن المركب يتم جلبه باستمرار إلى جوار الالكترود بانتقال الكتلة (التحريك). أما إذا كان الالكترود ثابتاً والمحلول مستقراً فسوف تمتد طبقة الانتشار عبر المحلول مع مرور الزمن، لينجم عن ذلك تناقص التيار الحدي بشكل أسّي مع الزمن ونشوء موجة "قمّية" كما في المنحني (b). ولهذا السبب ولغيره يجري المسح باستخدام الكترودات ميكروية ثابتة وبسرعة محددة، 50 mV بالثانية. (في واقع الأمر، وحتى في المحاليل التي يجري تحريكها تميل الموجة إلى أن تكون "قمية" بعض الشيء).

يمكن استعادة المحلول دون تغير في تركيبه بعد القياس الفولطي بسبب صغر التيار المار.

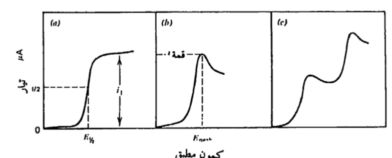
وبالرغم من أن كمون التفكك اللازم للبدء في التحليل الكهربائي يتغير قليلاً مع التركيز، فإن الكمون الذي يساوي عنده التيار نصف قيمة التيار الحدي مستقل عن التركيز. يدعى هذا الكمون "كمون منتصف الموجة" $E_{1/2}$. وهو مقدار ثابت يتعلق بالكمون المعياري أو الكمون الصيغي لزوجي الأكسدة - الإرجاع،وهكذا تفيد القياسات الفولطية كأداة كيفية في تعرف المواد القابلة للأكسدة أو للإرجاع.

الكمون الذي يجري عنده تحليل العينة هو قياس كيفي للعينة.

يدعى الالكترود الذي يعتمد كمونه على التيار "الالكترود القابل للاستقطاب". فإذا كانت مساحة الالكترود صغيرة وجرى بلوغ التيار الحدّي فيقال حينئذٍ إن الالكترود "منزوع الاستقطاب" depolarized. لذلك فإن المادة التي ترجع أو تتأكسد لدى الكترود ميكروي تسمى "نازعة الاستقطاب".

الأكسدة أو الإرجاع الخطويان: *Stepwise Reduction or Oxidation*

يمكن لمادة فعالة كهربائياً أن ترجع إلى حالة - أكسدة أدنى لدى كمون معين ثم ترجع بعدئذٍ إلى حالة أكسدة أدنى من سابقتها عند وصول الكمون إلى قيمة أخرى أكثر سلبية. مثلاً يرجع النحاس (II) في محلول الأمونيا لدى الكترود من الغرافيت إلى معقد نحاس (I) - نشادر ثابت عند 0.2 V - إزاء SCE، ثم يرجع هذا المعقد بدوره إلى المعدن عند 0.5 V- .



الشكل 13 ـ 2 أنماط مختلفة لمنحنيات القياسات الفولطية. (آ) محلول محرَّك أو الكترود دوار (ب) محلول ساكن (جـ) إرجاع خطوي (أو أكسدة) للعينة أو لمزيج مركبين فعالين كهربائياً (محلول ساكن).

تتألف كل عملية من خطوة إرجاع ذات الكترون واحد. ويلاحظ في مثل هذه الأحوال، تسجيل موجتين فولطيتين متتاليتين كما في الشكل 13 ـ 2 المنحني C. وتكون الارتفاعات النسبية لهذه الموجات متناسبة مع عدد الالكترونات المتضمنة في الإرجاع أو الأكسدة. لذا سيكون للموجتين، في هذه الحالة، ارتفاع متساوٍ.

وعندما يحتوي المحلول على مادتين فعالتين كهربائياً، أو أكثر، ترجع كل منهما لدى كمون يختلف عن الآخر، عندئذٍ سيحصل إرجاع خطوي مشابه. فمثلاً يرجع الرصاص لدى كمونات أكثر سلبية من 0.4 V- بالنسبة لـ SCE ($Pb^{2+}+2e^- \rightarrow Pb$)، ويرجع الكادميوم لدى كمونات أكثر سلبية من 0.6 V- ($Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$). وهكذا فإن المحلول المحتوي على مزيج من هاتين المادتين سيعطي موجتين فولطيتين لدى الكترود الغرافيت، أولاها للرصاص عند 0.4 V- والأخرى لدى 0.6 V- من أجل الكادميوم. وسيكون ارتفاع كل من القمتين متناسباً مع التراكيز النسبية للمادتين ومع قيم n النسبية المتضمنة في إرجاعهما أو أكسدتهما.

يتناسب ارتفاع الموجة الفولطية مع عدد الالكترونات في تفاعل التحليل الكهربائي.

يمكن تعيين مزائج المواد الفعالة كهربائياً من أمواجها الفولطية الخطوية. ويشترط أن يكون الفرق بين قيم $E_{1/2}$ مساوياً 0.2 V على الأقل ليتحقق التفريق الجيد. أو إذا تساوت قيم $E_{1/2}$ فالذي يحصل عندئذٍ هو قمة مركبة وحيدة، تساوي في ارتفاعها مجموع الأمواج الفردية. وإذا جرى إرجاع مركب رئيسي تركيزه أعلى بكثير من هذه المواد (أو تأكسد في المسح الأنودي) وذلك قبل المادة (أو المواد) المجهولة المعينة فسوف تحجب موجته الموجات اللاحقة وربما لاتصل إلى التيار الحدّي. وفي مثل هذه الأحوال يجب إزالة معظم المادة المتداخلة قبل القيام بالتحليل. ويتضمن الإجراء الشائع القيام بتحليل كهربائي مسبق للمادة المتداخلة لدى الكترود ماكروي، باستخدام التجهيزات في الشكل 13 ـ 1 ، عند كمون يوافق عتبة platcau التيار الحدي للمادة المتداخلة على أن يكون هذا الكمون غير كاف لتحليل المادة المقيسة.

وبالمثل يمكن للأكسدة الخطوية أن تحدث معطية أمواجاً خطوية أنودية.

الكهرليت الداعم: The Supporting Electrolyte

لقد فرضنا سابقاً أنه عندما يوجد تدرج تركيز في محلول ساكن، فإن السبيل الوحيد لوصول الأيون القابل للإرجاع إلى الالكترود هو بالانتشار.كذلك يمكنه الوصول إلى سطح الالكترود بالتجاذب أو بالتنافر الكهربائي (الكولوني).

وسيكون سطح الالكترود مشحوناً سلبياً أو إيجابياً، بحسب الكمون المطبق، وستقوم هذه الشحنة السطحية إما بدفع الأيون المنتشر عن سطح الالكترود أو جذبه إليه، وسيؤدي هذا الأمر إلى زيادة أو نقصان التيار الحدي، الذي يسمى "تيار الهجرة".ويمكن التخلص من تيار الهجرة بإضافة تركيز عال من كهرليت داعم من مادة خاملة كنترات البوتاسيوم مثلاً ، بتركيز يساوي أو يزيد 100 مرة عن تركيز مادة الاختبار. فأيون البوتاسيوم لا يرجع إلا لدى كمون شديد السلبية ولا يتداخل في التحليل. ويؤدي التركيز العالي للأيونات الخاملة عملياً إلى إزالة قوى التجاذب والتنافر بين الالكترود والعينة، إذ يتم جذب ودفع الأيونات الخاملة عوضاً عنها، دون أن تخضع مع ذلك لعملية التحليل الكهربائي.

> الكهرليت الداعم هو كهرليت "خامل" بتركيز عال يزيل تنافر وتجاذب أيونات العينة لدى الالكترود المشحون.

ومن الأسباب الأخرى لإضافة كهرليت داعم إنقاص هبوط الخلية iR، ويضاف لهذه الغاية عادة حوالي 0.1 M من الكهرليت الداعم. ويصح هذا في جميع التقنيات الكهركيميائية باستثناء القياسات الكمونية. ويتم عادة اختيار الكهرليت الداعم لإعطاء شروط مثالية من أجل التحليل المطلوب، كالوقاية عند pH مناسب أو التخلص من التداخل بإجراء تعقيد انتقائي لبعض المركبات في المحلول. وعندما يحصل تعقيد أيون معدن، فإنه عموماً يثبت تجاه التحليل الكهربائي وينزاح منتصف موجته الفولطية إلى كمونات الإرجاع الأكثر سلبية. ومن المركبات المعقّدة الشائعة الاستعمال، الطرطرات والسيترات والسيانيد والنشادر والـ EDTA

الأكسدة أو الارجاع اللاعكوس: Irreversible Reduction or Oxidation

إذا أرجعت مادة أو تأكسدت بشكل عكوس فسيقع كمون منتصف موجتها بالقرب من الكمون القياسي لتفاعل الأكسدة ـ الإرجاع. أما إذا أرجعت أو تأكسدت بشكل لا عكوس فإن آلية انتقال الالكترود لدى سطح الالكترود تتضمن خطوة بطيئة ذات طاقة تنشيط عالية. لذلك فإن مزيداً من الطاقة ينبغي تقديمه للالكترود كي يجري التحليل الكهربائي بسرعة مقبولة. وتكوّن هذه الطاقة على شكل مزيد من الكمون المطبق الذي يسمّى "فوق كمون التنشيط" activation overpotential. ولذلك ستكون $E_{1/2}$ اكثر سلبية من الكمون المعياري في حالة الإرجاع، أو أنها ستكون أكثر

إيجابية من الكمون المعياري في حالة الأكسدة. وتكون الموجة اللاعكوسة أكثر اتساعاً من الموجة العكوسه. ومع ذلك يبقى شكل الموجة الناتجة كحرف S، وتيارها الانتشاري يبقى ذاته كما لو كانت عكوسة، لأن i_l لا يُحدّ سوى بسرعة الانتشار باتجاه سطح الالكترود.

***مجال الكمون العامل:* The Working Potential Range**

يعتمد مجال الكمون الذي يمكن ضمنه استعمال التقنيات الفولطية، على مادة الالكترود والمذيب والكهرليت الداعم وحموضة المحلول. فإذا استخدم الكترود من البلاتين في محلول مائي فإن الكمون الإيجابي الحدي سيكون مساوياً كمون أكسدة الماء ($H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2e^-$)، إلا إذا احتوى الكهرليت الداعم على أيون أسهل أكسدة (مثلاً Cl^-)، وE^0 لنصف تفاعل الماء هو حوالي +1.0 V إزاء SCE، وبالتالي فإن الكمون الإيجابي الحدي هو تقريباً +1.0 V إزاء SCE، بحسب الـ pH. أما الكمون الحدي السالب فسيكون ناجماً عن إرجاع أيونات الهيدروجين. وللبلاتين فوق كمون هيدروجيني منخفض في كثافات التيار الصغيرة، وبالتالي سيحدث هذا الإرجاع عند -0.1 V تقريباً. إزاء SCE. وبما أن الأوكسجين لا يرجع لدى هذه القيمة من الكمون فليس من الضروري أن يزال من المحلول إلا إذا كان يتداخل كيميائياً.

> **يرجع الماء والبروتونات بسهولة لدى الكترود البلاتين، مما يحد من مجال الكمون السالب المتوفر إلى -0.1 V إزاء SCE.**

تستخدم الالكترودات الكربونية عادة في القياسات الفولطية. علماً أن كمونها الموجب الحدي بشكل أساسي هو ذاته للبلاتين، ولكن بالإمكان الوصول إلى كمونات أكثر سلبية لأن للهيدروجين فوق كمون أعلى نسبياً من الكربون. ويمكن استخدام كمونات تساوي -1 V أو أكثر إزاء SCE، وذلك أيضاً بحسب قيمة pH المحلول. وينبغي مع كمونات أكثر سلبية من -0.1 V إزاء SCE، إزالة الأوكسجين من المحلول لأنه يرجع كهركيميائياً. ومن محاسن الكترودات الكربون أنها ليست عرضة لمشاكل تشكل الأكسيد على السطح كما في حالة الكترودات البلاتين. وفي حين يمكن استعمال الكترودات الكربون لدى كمونات سلبية إلى حد بعيد، فإن الكترود الزئبق المتنقط (DME) يفضل عادة عليه لأن هذا الأخير يتمتع بتكرارية أفضل. وينجم هذا عن التجديد المستمر لسطح الالكترود (قطرات الزئبق صغيرة تتساقط من أنبوب شعري موصول بخزان للزئبق). وتسمى التقنيات التي تستخدم الكترود الزئبق المتنقط بالترسيم الاستقطابي polarography.

> **يمكن الوصول إلى كمونات سالبة V = -1 إزاء SCE باستخدام الكترود كربون و V -2 باستخدام الكترود قطرات الزئبق. وينبغي إزالة الأوكسجين في القياسات الأعلى من -0.1 V. يتحقق ذلك بقرقرة الأزوت في المحلول.**

تستخدم القياسات الفولطية ذات الالكترود الصلب بشكل واسع في أكسدة المواد عند كمونات موجبة معتدلة، كما أنها مفيدة أيضاً في التعامل مع المواد السهلة الإرجاع. ومع ذلك فإن التكرارية ليست مصونة دائماً لأن المواصفات السطحية للالكترودات ليست قابلة للتكرار وهي عرضة للتلوث. لذلك تفضل تقنية الترسيم الاستقطابي في الحالات التي يصلح فيها استخدامها.

13 - 2 القياسات الأمبيرومترية: Amperometry

القياسات الأمبيرومترية هي تطبيق للقياسات الفولطية لدى كمون ثابت لتحري التغيرات في التيار كتابع لتركيز الأنواع

الفعالة كهربائياً، كما في المعايرة، مثلاً، لتحديد نقطة النهاية. وسوف نشير إلى بعض الأمثلة النموذجية في المناقشات التالية.

المعايرات الأمبيروية: Amperometric Titrations

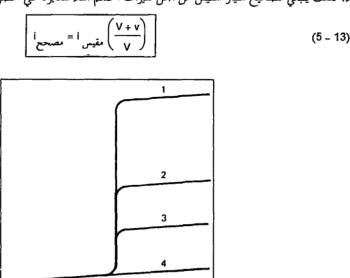
> في المعايرات الأمبيروية يطبق كمون ثابت لقياس التيار الحدي بدلالة الزمن.

تتماثل من حيث المبدأ القياسات الأمبيروية مع القياسات الفولطية. ففي المعايرات يقاس التيار الحدي للموجة الفولطية في عدة نقاط من المعايرة.

لندرس معايرة أيون الفضة بالكلور، يزول مع إضافة الكلور أيون الفضة من المحلول وبالتالي يتناقص التيار الحدي لموجة الفضة الفولطية عند رسم المخطط الفولطي الفولطا موغرام. ويوضح الشكل 13 ـ 3 هذا السلوك. فارتفاع الموجة يتناقص إلى الصفر عند نقطة انتهاء المعايرة، إذ تكون الفضة قد أزيلت بكاملها من المحلول. أما بعد نقطة النهاية فلا تلاحظ أية موجة للفضة. ويبين الشكل 13 ـ 4 رسماً لموجة الفضة i_l بدلالة حجم المادة المضافة في المعايرة ويلاحظ وجود تيار متبق ضئيل بعد إزالة الفضة بالكامل.

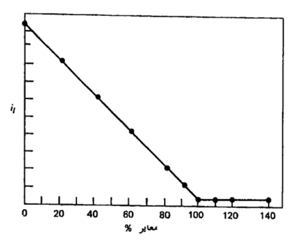
ليس من حاجة لتحديد نقطة النهاية بمنتهى الدقة. إذ يتم استقراء التيار على كلا جانبي نقطة النهاية ويؤخذ التقاطع على أنه هذه النقطة. ولن يكون تغير التيار خطياً مع حجم المضاف من مادة المعايرة بسبب التمديد، مما يؤدي إلى حصول إنحناء. لذلك ينبغي تصحيح التيار المقيس من أجل تغيرات الحجم أثناء المعايرة كي نحصل على خط مستقيم:

$$i_{\text{مصحح}} = i_{\text{مقيس}} \left(\frac{V + v}{V}\right) \qquad (5 - 13)$$



الشكل 13 ـ 3 مخططات فولطية لمحلول الفضة المعاير بالكلور المنحني 1 معايراً بنسبة 0 ٪. المنحني 2 معايراً بنسبة 50 ٪. المنحني 3 معايراً بنسبة 75 ٪. المنحني 4 معايراً بنسبة 100 ٪

حيث يمثل V الحجم الأصلي للعينة و v الحجم المضاف. وسيكون هناك عادة بعض التدوير للقيم عند نقطة النهاية، لا سيما في المحاليل الممددة بسبب قابلية الإنحلال المحدودة لكلور الفضة في هذه الحالة.

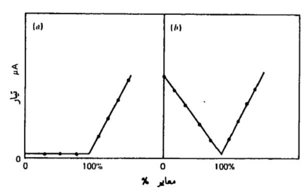


الشكل 13 ـ 4 منحني المعايرة آمبيروية

عملياً يكون من الأسهل إنشاء منحني فولطي كامل بعد كل إضافة للمادة المعايرة. أو يمكن تطبيق كمون ثابت يقع على عتبة الموجة (التيار الحدي) ثم يقاس التيار عند هذا الكمون.

ومن الممكن الحصول على منحنيات معايرة بأشكال مختلفة، بحسب السلوك الفولطي لكل من المادة المحلّلة، والمادة المعايرة، والناتج، والكمون المطبق. فإذا أجريت المعايرة السابقة بالعكس، فسيبقى التيار قريباً من الصفر حتى نقطة النهاية ثم يزداد خطياً عندما تضاف زيادة من المادة المعايرة (الفضة). وإذا أعطى كل من العينة والناتج موجة إرجاع فولطية عند الكمون المطبق، عندئذٍ يحصل على منحني معايرة بشكل الحرف V (V مقلوبة من أجل الموجات الأنودية). مثلاً، يمكن معايرة أيون الرصاص بأيون الكرومات ($Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4$). فأيون الكرومات ترجع عند 0 V إزاء SCE ، أما الرصاص فلا يُرجع إلا عند كمونات أكثر سلبية من 0.4 V-. فإذا أجريت معايرة آمبيروية باستعمال DME لدى 0 V، فسيكون منحني المعايرة شبيهاً بذلك المعطى في الشكل 13 ـ 5 (a).

في (a) ترجع المادة المعايرة فقط (b) يرجع كل من المادة المعايرة والعينة المحللة.



الشكل 13 ـ 5 المعايرة الأمبيروية للكرومات بأيون الرصاص (a) لدى 0 V إزاء SCE (b) لدى 0.5 V- إزاء SCE.

يعود ارتفاع التيار بعد نقطة النهاية إلى زيادة الكرومات المضافة. أما إذا كان الكمون المطبق يساوي 0.5 V- فالمنحني الناتج هو b، والتيار قبل نقطة النهاية يعود لأيون الرصاص، الذي يتناقص تركيزه أثناء المعايرة أما بعد نقطة النهاية فهو يعود للزيادة من الكرومات المضافة، التي ما تزال ترجع عند 0.5 V-. يتم الحصول على نقطة نهاية حادة عند 0.5 V-، ولا

يحتاج المحلول عند 0 V إلى نزع الهواء لأن الأوكسجين لا يرجع عند هذا الكمون، وليس هناك من حاجة سوى لوصل DME وSCE معاً على التسلسل بواسطة مقياس غلفاني (أي لايُحتاج إلى منبع كمون خارجي عند 0V).

وإذا كانت العينة تعطي موجة كاثودية ولكن المادة المعايرة تعطي موجة أنودية، فلن يحصل في هذه الحالة انقطاع ويسجل تيار كاثودي متناقص مع تقدم المعايرة ليصل إلى الصفر عند نقطة التكافؤ. ومع إضافة زيادة من المادة المعايرة يستمر التيار بالتغير في الاتجاه نفسه، أي سيسجل تيار أنودي متزايد، مثلاً عند معايرة Fe^{3+} بـ Ti^{3+} ($Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$) يتأكسد Ti^{3+} المعاير عند الكمون نفسه الذي يرجع عنده Fe^{3+} ويحصل على منحني معايرة عند هذا الكمون يشبه ذلك الموصوف أعلاه. وفي حالات مثل هذه ينبغي تحديد نقطة النهاية من حجم المادة المعايرة عند قراءة صفر التيار (في الواقع تستخدم قراءة التيار المتبقي أو تيار الخلفية لدى الكمون المطبق)، إلا إذا كانت معاملات الانتشار للنوع المحلل والمادة المعايرة مختلفة بما يكفي لإعطاء تغير في الميل بعد نقطة التكافؤ.

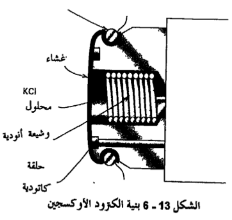
وكما في القياسات الفولطية، يجب استخدام كهرليت داعم في المعايرة الأمبيرومترية، وإذا استخدم الكترود الزئبق المتنقط كالكترود مشعر فينبغي نزع الهواء من المحلول. ويستخدم عادة الكترود دوّار من البلاتين (RPE عبارة عن سلك من البلاتين ملحوم إلى أنبوب زجاجي، يدّور أثناء المعايرة) وذلك من أجل الكمونات الأكثر إيجابية، ولا يلزم في أكثر الأحيان نزع الأوكسجين من المحلول.

إن المعايرات الآمبيرومترية حساسة بما يكفي لتستعمل للكشف عن نقاط نهاية المعايرات في تراكيز 10^{-5} M أو أقل. ومن ميزات هذه التقنية التي تفوق المعايرات الكمونية أن استجابة الالكترود أكثر سرعة، لا سيما في المحاليل الممددة وبالقرب من نقطة النهاية، وتكون المنحنيات خطية، مما يجعل تعيين نقطة النهاية أكثر سهولة. كذلك فإن تسمم الالكترود مشكلة ليس ذات شأن كبير (يجدر القول إن منحنيات غران الكمونية، التي نوقشت في الفصل السابق، شبيهة بمنحنيات المعايرة الأمبيرومترية إذ يرسم تابع خطي بين التركيز وحجم المادة المعايرة).

تحاكي منحنيات غران الكمونية (الفصل 12) المعايرات الأمبيرومترية.

الكترود الأوكسجين: The Oxygen Electrode

يعد الكترود الأوكسجين من الالكترودات الأمبيرومترية المهمة. ويتألف من رقاقة بلاستيكية من التيفلون تمد فوق كاثود من الذهب أو البلاتين الذي يسمح بانتشار الغازات ولكنه يمنع نفوذ الأيونات في المحلول (الشكل 13 ــ 6). ينتشر الأوكسجين عبر الغشاء ليرجع عند الكاثود، مؤدياً إلى نشوء تيار أمبيروي. يطبق كمون مناسب لإرجاع الأوكسجين



الشكل 13 ـ 6 بنية الكترود الأوكسجين

بين الكترود الأوكسجين المشعر والالكترود المرجع، وهو عادة الكترود فضة/كلور الفضة موجود داخل السابر. ويوضع عادة كهرليت في محلول أو هلام بين الغشاء والعازل الزجاجي لتحقيق التماس الكهربائي بين الالكترود المرجع والالكترود المشعر.

تتناسب سرعة انتشار الأوكسجين إلى الكاثود مع الضغط الجزئي للأوكسجين في العينة التي يعرّض لها الالكترود، ويكون التيار الآمبيروي متناسباً مع هذا الضغط. تجري قراءات القياس عند الضغط الجوي.

تتداخل الهالوجينات والغازات الأخرى (مثلاً SO_2) التي ترجع هي الأخرى لدى كمون الاستقطاب الثابت. ويسمم كبريت الهيدروجين الالكترود.

يجري التدريج المسبق للمقياس باستعمال السابر مع عينات ذات محتوى معروف من الأوكسجين، مثلاً الهواء الذي يفترض أنه يحتوي 20.9 % من O_2، أو الماء المشبع إما بالأوكسجين أو الهواء. وفي الدرجة 37°C وعند سطح البحر (P_{O_2} يساوي 159 تور)، ويحتوي الماء المشبع بالأوكسجين على 28µL من O_2، في كل ميلي ليتر والماء المشبع بالهواء على 5.6 ميلي ليتر من O_2، في كل ميلي ليتر. انظر المرجع 5 في نهاية الفصل لمزيد من نقاش تدريج الالكترودات وحساب P_{O_2}، وتركيز الأوكسجين.

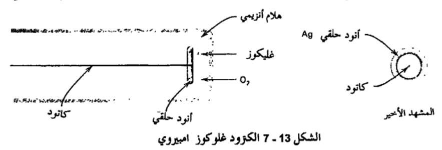
يستخدم عادة محلل أوكسجين بولاروغرافي (ترسيمي استقطابي) من قبل الكيميائين الحيويين لتتبع استهلاك أو تحرير الأوكسجين في التفاعلات الحيوية أو الأنزيمية وذلك لتعيين آليات التفاعلات، وفي المختبر السريري لإجراء القياسات التحليلية للأنزيمات أو الركازات التي تتضمن تفاعلاتها استهلاك الأوكسجين.

13 ـ 3 المحسات الكهركيميائية: الالكترودات المعدّلة كيميائياً:

Electrochemical Sensors: Chemically Modified Electrodes

ليست الكترودات القياسات الأمبيروية سوى نمط من المحسات الكهركيميائية كما هي الحال في الالكترودات الكمونية التي نوقشت في الفصل 11. وقد تنامى الاهتمام في السنوات الأخيرة بتطوير مختلف أنواع المحسات الكهركيميائية التي تتمتع بمزيد من الانتقائية أو الحساسية. وتتحقق هذه المقدرة العملية المعزّزة للمحسات الآمبيروية بالتعديل الكيميائي لسطح الاكترود لإعطاء "الكترودات معدلة كيميائياً" (CME).

تتألف جميع المحسات الكيميائية من بدّالة 'transducer'، تحول الاستجابة إلى إشارة قابلة للكشف (إلى تيار في حالة



الشكل 13 ـ 7 الكترود غلوكوز امبيروي

المحسات الأمبيروية) ومن "طبقة انتقائية كيميائياً". وقد تكون البدّالة ضوئية (محس من ليف ضوئي مثلاً) أو كهربائية (كمونية أو امبيروية) أو حرارية، وهكذا. ونهتم هنا بالبدالات الأمبيروية. وتستخدم عادة الأنزيمات في الطبقة الكيميائية لتحقيق الانتقائية المطلوبة. وقد رأينا مثالاً على هذا في الفصل 11. عندما ناقشنا الكترودات الأنزيم الكمونية. وكمثال

على الكترود الأنزيم الأمبيروي الكترود الغلوكوز، الموضح في الشكل 13 ـ 7. يثبت أوكسيدازغلوكوز الأنزيم في هلام (مثلاً أكريل أميد) ويطلى به سطح كاثود من سلك البلاتين. يحتوي الهلام أيضاً على ملح كلوري ويحقق تماساً مع حلقة من فضة/كلور الفضة لإغلاق الخلية الكهركيميائية. ويحفز أنزيم أوكسيدزا الغلوكوز الأكسدة الهوائية للغلوكوز كالتالي:

تحقق طبقة أنزيمات الانتقائية الكيميائية للإلكترود.

غلوكوز + $O_2 + H_2O \xrightarrow{\text{أكسيداز الغلوكوز}}$ حمض الغلوكوني + H_2O_2 (6 - 13)

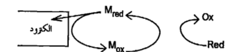
(انظر الفصل 18). يطبق كمون (يساوي تقريباً 0.06 V- إزاء Ag/AgCl) على الكترود البلاتين الذي يتأكسد عنده H_2O_2 كهركيميائياً:

$$H_2O_2 \rightarrow H_2O + H^+ + e^- \qquad (7 - 13)$$

وينتشر الغلوكوز والأوكسجين من محلول الاختبار إلى داخل الهلام حيث يحفّز تفاعلهما لإعطاء H_2O_2؛ فينتشر جزء منه إلى الكترود البلاتين ليتأكسد معطياً تياراً متناسباً مع تركيز الغلوكوز، أما المتبقي فينتشر عائداً إلى الغشاء. وفي تصميم بديل لالكترود الغلوكوز يطلى غشاء الكترود كلارك للأوكسجين بهلام من أوكسيداز الغلوكوز، ثم يقاس بعدئذٍ تناقص الأوكسجين الناجم عن التفاعل.

تتأكسد العينات في كثير من الأحيان، أو ترجع لدى الالكترود بشكل غير عكوس، مما يستلزم تطبيق مقدار لا يستهان به من فرق الكمون أعلى من كمون الأكسدة والإرجاع الترموديناميكي (E^0) وذلك كي يحصل التحليل الكهربائي. وقد أدت مشكلة البطء في انتقال الالكترون هذه إلى إطلاق العديد من الأبحاث بشأن تطوير حفازات كهربائية يمكن ربطها إلى الالكترود برابطة مشتركة أو بالامتزاز الكيميائي أو قنصها في طبقة من البوليمر. ويوضح الشكل 13 ـ 8 أسس الكترودات الـ CME المحفزة كهربائياً، حيث Red هو الشكل المرجع للعينة المحللة الذي يتأكسد بشكل غير عكوس و Ox هو الشكل المؤكسد. إن وسيط الأكسالإرجاع عكوس كهركيميائياً ويتأكسد لدى كمون أدنى. وتتفاعل المادة المحللة بسرعة مع الشكل المؤكسد للوسيط M_{ox} لتعطي M_{red} الذي يتأكسد فوراً عند سطح الالكترود. ويحدث التفاعل الكهركيميائي بالقرب من القيمة الترموديناميكية E^0 للوسيط mediator. وإذا طبق كمون أخفض فإن فرصة تداخل الأنواع الأخرى الفعالة كهركيميائياً تنقص (بالإضافة إلى توفير إشارة للعينة المحللة!). وتتضمن الحفازات الكهركيميائية معقدات الروثينيوم ومشتقات الفيروّسين ومشتقات 0 ـ هيدروكسي بنزين. وتحفز حفازات مثل أزرق الميثيلين أكسدة H_2O_2 لذلك لا حاجة لتطبيق كمون أكبر من 0.2 V + إزاء Ag/AgCl.

تحفز طبقة وسيط أكسالإرجاع التفاعل الكهركيميائي، بالتالي يُحتاج إلى كمونات أخفض.



الشكل 13 ـ 8 الكترود معدل كيميائياً ذو وسيط أكسالإرجاع Red هو المادة المحلّلة بشكلها المرجع.

تغطى الالكترودات أحياناً بطبقات واقية لمنع تأذي السطح بالجزيئات الأكبر (مثلاً البروتينات). فمثلاً تسمح طبقة من خلات السيللوز بمرور جزيئات H_2O_2 الصغيرة دون جزيئات حمض الأسكوربيك الموجودة في الموائع الحيوية التي تتأكسد عند الكمون ذاته. وتتنافر أغشية "نافيون" الأنيونية مع الأنيونات ولكنها تسمح للكاتيونات بالمرور.

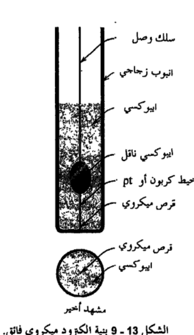
تعزز طبقة واقية الانتقائية وتنقص تأذي الالكترود كيميائياً.

13 - 4 الالكترودات الميكروية الفائقة: Ultramicroelectrodes

تمتلك الالكترودات الأمبيرومترية المصنوعة على المستوى الميكروي، بقطر من مرتبة 50 µm أو أقل، عدداً من المزايا. يكون للالكترود ثخانة أصغر من طبقة الانتشار مما يؤدي إلى تعزيز انتقال الكتلة المستقل عن التدفق، وإلى زيادة نسبة الإشارة إلى الضجيج، كما يمكن إجراء القياسات الكهركيميائية في أوساط عالية المقاومة، كالمحاليل اللامائية. يتم تسجيل منحني تيار - فرق كمون بشكل حرف S في محلول ساكن بدلاً من منحني على شكل قمة نتيجة الاستقلال عن طبقة الانتشار.

> استجابة الالكترود الميكروي الفائق مستقلة عن ثخانة طبقة الانتشار وعن التدفق. لذلك تبدي نسبة إشارة إلى ضجيج أعلى.

وهناك طرق متعددة لإنشاء الالكترودات الميكروية الفائقة، ويبين الشكل 13 – 9 بنية نموذجية لواحد منها. يشكل القرص الميكروي الالكترود. وتولد هذه الالكترودات تيارات لا تتجاوز النانو آمبير (10^{-9} من الأمبير)، وتحتاج إلى مثبتات كمون حساسة لإجراء القياسات.



الشكل 13 - 9 بنية الكترود ميكروي فائق.

13 - 5 الكواشف الكروماتوغرافية: Chromatography Detectors

تلقى الالكترودات الأمبيرومترية تطبيقات مهمة ككواشف ميكروية في الكروماتوغرافيا السائلة في تتبع استجرار المواد الفعالة كهربائياً. يعرض هذا التطبيق في الفصل 17.

الأسئلة:

1 ـ عرف القوة المحركة الكهربائية الرجعية وفوق الكمون و هبوط iR.

2 ـ عرف كمون منتصف الموجة ومزيل الاستقطاب وDME والتيار المتبقي، والقياسات الفولطية.

3 ـ أورد سببين لاستخدام الكهرليت الداعم في القياسات الفولطية.

4 ـ يحتوي محلول على نحو 10^{-2} M من Fe^{2+} و10^{-3} M من Pb^{2+}، المطلوب تحليل محتوى المحلـول مـن الرصـاص بالترسيم الاستقطابي. يرجع Fe^{3+} إلى Fe^{2+} لدى جميع الكمونات المتاحة بالالكـترود DME صعوداً حتـى ‎-1.5 V‎ إزاء SCE. ويرجع مع Fe^{2+} إلى المعدن الحر لدى كمونات أكثر سلبية مـن ‎1.5 V-‎. ويرجـع Pb^{2+} عنـد ‎-0.4 V‎ اقـترح خطـة لقياس الرصاص بالترسيم الاستقطابي.

5 ـ ما هي تأثيرات التعقيد على الإرجاع الفولطي لأيون معدن ما؟

6 ـ ما هو الالكترود المعدَّل كيميائياً؟

7 ـ ما هي وظيفة الحفاز الكهربائي في الكترود معدَّل كيميائياً؟

8 ـ ما هي محاسن الالكترود الميكروي الفائق؟

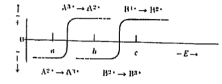
مسائل

القياسات الفولطية/ القياسات الأمبيروية

9 ـ يبلغ التيار الحدي للرصاص في محلول مجهول مقدار ‎5.60 µm‎. يضاف مقدار ميللي ليتر واحد من 1.00×10^{-3} M مـن محلول الرصاص إلى 10.0 مل من محلول مجهول فيزداد التيار الحدي للرصاص إلى ‎12.2 µA‎. ما هو تركيز الرصـاص في المحلول المجهول؟

10 ـ يرجع الحديد (III) بالترسيم الاستقطابي إلى الحديد (II) لـدى كمونـات أكـثر سـلبية مـن حـوالي ‎+0.4 V‎ إزاء SCE ويرجع بعد ذلك إلى الحديد (0) لدى ‎-1.5 V‎ إزاء SCE. كذلك يرجع الحديـد (II) إلى المعـدن لـدى ‎-1.5 V‎ يسـجل مخطط استقطاب (باستخدام DME) لمحلول يحتوي Fe^{3+} و/ أو Fe^{2+} يسجل التيار لدى تطبيـق صفـر فولـط ويسـاوي ‎125 µA‎. كذلك تسجل موجة ذات $E_{1/2}$ تساوي ‎-1.5 V‎ إزاء SCE، ويبلغ ارتفاعها ‎30.0 µA‎. عين أنواع الحديـد في المحلول (+3 و/أو +2) واحسب التركيز النسبي لكل منها.

11 ـ تجري معايرة B^{2+} بـ A^{3+}، حيث $B^{2+} + A^{3+} \rightarrow A^{2+} + B^{3+}$. ان مخططات A وB الفولطية من الشكل:



ارسم شكل منحنيات المعايرة الأمبيروية من أجل الحالات التي يكون فيها كمـون الالكـترود المشـعر عنـد a و b و c، على التوالي. بيّن فيما إذا كان التيار المقيس هو تيار كاثودي (+) أو أنودي (−). وعيّن بوضع الإشارة x، أين تحصـل نقطة النهاية. أهمل تغيرات الحجم الناتجة وافترض أن لجميع الأنواع معامل الانتشار نفسه. اشرح شكل المنحنيات.

القياسات الطيفية SPECTROMETRY

تعد القياسات الطيفية، لاسيما ما كان منها في منطقة المرئي من الطيف الكهرمغنطيسي واحدة من أكثر الطرق المستعملة انتشاراً في التحليل الكيميائي. وهي شائعة الاستعمال في الكيمياء السريرية والمختبرات البيئية لأن كثيراً من المركبات يمكن أن تحول بشكل انتقائي إلى مشتقات ملونة. والأجهزة متوفرة وسهلة التشغيل. ونصف في هذا الفصل:

(1) امتصاص الإشعاع من قبل الجزيئات وعلاقة ذلك بالبنية الجزيئية.

(2) إجراء الحسابات الكمية وربط مقدار الإشعاع الممتص مع تركيز العينة المحلّلة.

(3) الأجهزة اللازمة لإجراء القياسات.

ويمكن إجراء القياسات في مناطق تحت الأحمر والمرئي وفوق البنفسجي من الطيف وتعتمد منطقة طول الموجة المختارة على عدة عوامل مثل توافر الأجهزة، وهل العينة ملونة أو يمكن تحويلها إلى مشتق ملون، وهل تحتوي على مجموعات وظيفية تمتص في مجال فوق البنفسجي أو تحت الأحمر، وهل توجد مركبات أخرى في المحلول. والقياسات الطيفية في تحت الأحمر هي عادة الأقل ملاءمة للقياسات الكمية، ولكنها مناسبة لاستخلاص المعلومات الكيفية وتعرف المركبات بشكل أفضل من القياسات الطيفية في فوق البنفسجي والمرئي. والمقاييس الطيفية المرئية عادة أقل كلفة وأكثر توفراً من مثيلاتها مقاييس الـ UV.

> **لعل القياسات الطيفية المرئية هي التقنية التحليلية الأوسع انتشاراً.**

كذلك نقدم وصفاً لتقنية أخرى ذات صلة هي القياس الطيفي المتفلور، الذي تربط فيه كمية الضوء الصادر، نتيجة للإثارة، مع التركيز. وهي تقنية تحليل بالغة الحساسية.

14 ـ 1 تآثر الإشعاع الكهرمغنطيسي مع المادة:

Interaction of Electromagnetic Radiation with Matter

في طرائق القياس الطيفية يمتص محلول العينة الإشعاع الكهرمغنطيسي من منبع مناسب، ويربط المقدار الممتص مع تركيز المادة المحلّلة. فالمحلول المحتوي على أيون النحاس أزرق اللون لأنه يمتص اللون المكمل ، الأصفر، من الضوء الأبيض ويصدر اللون المتبقي الأزرق (انظر الجدول 14 ـ 1). وكلما ازداد تركيز محلول النحاس ازداد الضوء الأصفر الممتص، وكان اللون الأزرق الناتج أكثر عمقاً. وفي الطريقة الطيفية يقاس مقدار هذا الضوء الأصفر الممتص ويربط مع التركيز. وللحصول على فهم أفضل لقياسات الامتصاص الطيفية نبدأ بدراسة الطيف الكهرمغنطيسي وطريقة امتصاص الجزيئات للإشعاع.

> **تستند القياسات الطيفية على امتصاص الفوتونات من قبل العينة.**

الطيف الكهرمغنطيسي: The Electromagnetic Spectrum

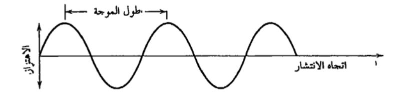
يمكن اعتبار الإشعاع الكهرمغطيسي، فيما نحن بصدده هنا، عبارة عن شكل من أشكال الطاقة المشعة التي تتغلغل كموجة عرضانية وهي تهتز عمودياً على اتجاه التغلغل مما يعطي الإشعاع حركة موجية، كما هو موضح في الشكل 14ـ1. وتوصف الموجة إما بدلالة "طول الموجة" وهي مسافة دورة كاملة، أو بدلالة "التواتر" وهو عدد الدورات التي تمر

عبر نقطة محددة في واحدة الزمن. يسمى مقلوب طول الموجة "العدد الموجي" وهو عدد الموجات في واحدة الطول أو المسافة المقطوعة في كل دورة.

طول الموجة والتواتر والعدد الموجي جميعها مترابطة.

الجدول 14 ـ 1 ألوان مختلف مناطق أطوال الموجة

اللون الصادر (المتمم)	اللون الممتص	طول الموجة الممتص nm
أصفر ـ أخضر	بنفسجي	380 - 450
أصفر	أزرق	450 - 495
بنفسجي	أخضر	495 - 570
أزرق	أصفر	570 - 590
أخضر ـ أزرق	برتقالي	590 - 620
أزرق ـ أخضر	أحمر	620 - 750



الشكل 14 ـ 1 ألوان مختلف مناطق أطوال الموجة

إن العلاقة بين التواتر وطول الموجة هي

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \qquad (1 - 14)$$

حيث تمثل λ طول الموجة مقدراً بالسم* (cm)، وν التواتر بمقلوب الثانية (s^{-1}) أو الهرتز (Hz) و c سرعة الضوء ($3x10^{10}$ cm s^{-1}). أما العدد الموجي $\bar{\nu}$ فيقدر بمقلوب السم:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \qquad (2 - 14)$$

ويتغير طول موجة الإشعاع الكهرمغنطيسي من بضع انغسترومات إلى عدة أمتار. والواحدات المستعملة لوصف طول الموجة هي كالتالي:

A° = انغستروم = 10^{-10} m = 10^{-8} cm = 10^{-4} ميكرومتر
nm = نانومتر = 10^{-9} m = 10 A° = 10^{-3} ميكرومتر
µm ميكرومتر = 10^{-6} m = 1^{4} A°

* بشكل أصح، الواحدات هي السنتمترات في الدورة من أجل طول الموجة ودورات في الثانية من أجل التواتر، ولكن غالباً ما تفترض واحدة الدورات وتستخدم الآن عوضاً عن دورات /ثا الواحدة هيرتز (Hz).

إن واحدة طول الموجة المفضلة في مناطق المرئي وفوق البنفسجي من الطيف هي النانومتر، بينما يفضل الميكرومتر في منطقة تحت الأحمر* . وفي هذه الحالة الأخيرة تستخدم الأعداد الموجية بدلاً من طول الموجة، والواحدة هي السم$^{-1}$. انظر أدناه من أجل تعريف مناطق فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر من الطيف.

الأطوال الموجية في uv والمرئي من مرتبة النانومترات، أما في IR فهي من مرتبة الميكرومترات. يستعمل هنا أيضاً مقلوب طول الموجة ويقاس بالسم$^{-1}$ ويدعى العدد الموجي.

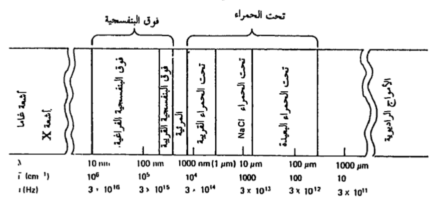
يمتلك الإشعاع الكهرمغناطيسي مقداراً محدوداً من الطاقة، وتسمى طاقة واحدة الإشعاع "الفوتون"، وترتبط مع التواتر أو طول الموجة بالعلاقة:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad (3 - 14)$$

حيث تمثل E طاقة الفوتون مقدرة بالأرغة و h ثابت بلانك، وهو يساوي 6.6×10^{-34} جول ـ ثانية. ومن الواضح أنه كلما قصر طول الموجة أو كبر التواتر ازدادت الطاقة.

يكون للأطوال الموجية الأقصر طاقة أكبر. ولذلك تحرق الأشعة فوق البنفسجية القادمة من الشمس جسم الإنسان.

وكما كنا قد أوضحنا سابقاً، فقد قسم الطيف الكهرمغنطيسي اعتباطياً إلى مناطق مختلفة بحسب طول الموجة. ويبين الشكل 14 ـ 2 مناطق الطيف المختلفة. لن نهتم بمناطق أشعة γ وأشعة x- في هذا الفصل، مع أن بالإمكان استخدام هذه الإشعاعات العالية الطاقة، من حيث المبدأ، بالطريقة نفسها التي تستخدم بها الأشعة المنخفضة الطاقة. تمتد المنطقة فوق



الشكل 14 ـ 2 الطيف الكهرمغنطيسي

البنفسجية نحو حوال 10 nm إلى 380 nm، ولكن المنطقة الأكثر استخداماً في التحليل الكيميائي هي ما بين 200 nm إلى 380 nm وتسمى منطقة "فوق البنفسجي القريبة". أما دون الـ 200 nm فإن الهواء يمتص بقدر محسوس لذلك تشغّل الأجهزة تحت الفراغ، وتدعى لذلك هذه المنطقة "فوق البنفسجي المفرّغة" ولا تشكل منطقة المرئي في الواقع سوى جزءاً ضئيلاً من الطيف الكهرمغنطيسي، هو المنطقة التي تراها عين الإنسان حيث يظهر الضوء ملوناً وتمتد من منطقة فوق البنفسجي القريبة (380 nm) إلى حوالي 780 nm، في حين تمتد منطقة تحت الأحمر من حوالي 0.78 µm (780 nm) إلى 300 µm، ولكن المجال الأكثر استعمالاً في التحليل هو الواقع بين 2.5 µm إلى 15 µm. ويعرف المجال (0.8 µm - 2.5 µm)

* تفضل التسمية nm على الميلي ميكرون التي كانت شائعة فيما مضى. وفي منطقة تحت الأحمر تفضل التسمية µm عوضاً عن التسمية التي كانت مستعملة وهي الميكرون µ .

باسم منطقة تحت الأحمر القريبة والمجال 2.5 إلى 16µm باسم منطقة تحت الأحمر المتوسط أو منطقة تحت الأحمر ــ NaCl. وتعرف الأطوال الموجية الأعلى بمنطقة "تحت الأحمر البعيدة" ولن نهتم بالإشعاع ذي الطاقة الأقل (الإشعاعات الراديوية والأمواج الميكروية) في هذا الفصل. أما مطيافية الرنين المغنطيسي النووي فتتضمن التآثر (التأثير المتبادل) بين الإشعاع الميكروي المنخفض الطاقة و نوى الذرات.

نحن لا نرى سوى جزء ضئيل من الإشعاع الكهرمغناطيسي.

امتصاص الإشعاع: *The Absorption of Radiation*

يمكن الحصول على صورة كيفية لامتصاص الإشعاع بدراسة امتصاص الضوء في المنطقة المرئية من الطيف فنحن "نرى" الأشياء ملونة لأنها لا تصدر أو تعكس سوى جزء من الضوء في هذه المنطقة. فعندما يمرر الضوء المتعدد الألوان (الضوء الأبيض) الذي يحتوي على كامل طيف الأطوال الموجية في المنطقة المرئية خلال مادة ما فإن المادة سوف تمتص بعض الأطوال الموجية، وتصدر الأطوال الأخرى غير الممتصة. وسنرى هذه الأطوال الموجية المتبقية غير الممتصة على شكل لون. يكون هذا اللون مكملاً للألوان الممتصة. وبطريقة مشابهة فإن الأشياء العاتمة ستمتص بعض الأطوال الموجية تاركة لوناً متبقياً لينعكس "ويُرى".

يعود لون الأشياء التي نراها إلى أطوال الموجة المرسلة أو المنعكسة، أما الأطوال الموجية الأخرى فيمتصها الجسم.

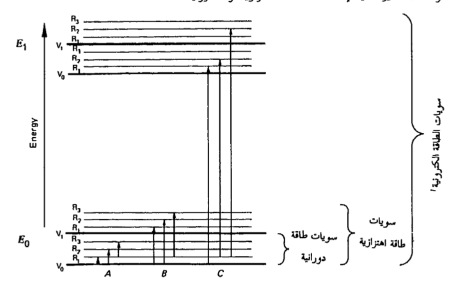
يلخص الجدول 14 ـ 1 الألوان التقريبية المرتبطة بالأطوال الموجية المختلفة في الضوء المرئي. وكمثال فإن محلول برمنغنات البوتاسيوم يمتص الضوء في المنطقة الخضراء من الطيف بقيمة امتصاص أعظمية تساوي 525 nm، ولذا يبدو المحلول زهرياً.

هناك ثلاث عمليات أساسية يمكن بواسطتها للجزيء أن يمتص الإشعاع، وتتضمن جميعها، رفع الجزيء إلى سوية طاقة داخلية أعلى، وتساوي الزيادة في الطاقة طاقة الإشعاع الممتصة (hv). إن الأنماط الثلاثة من الطاقة الداخلية "كمومية" أي أنها توجد في سويات منفصلة. **أولاً** يدور الجزيء حول محاور متعددة، وتكون طاقة الدوران عند سويات طاقة محددة، بالتالي يمكن للجزيء أن يمتص الإشعاع ويرتفع إلى سوية الطاقة الدورانية الأعلى خلال "انتقال دوراني". **ثانياً** تهتز الذرات أو مجموعات الذرات ضمن الجزيء بالنسبة إلى بعضها البعض وتحدث طاقة الاهتزاز هذا عند سويات كمومية محددة. ويمكن للجزيء إذن أن يمتص مقداراً محدداً من الطاقة ويرتفع إلى سوية الطاقة اهتزازي الأعلى خلال "انتقال اهتزازي". **ثالثاً** يمكن لالكترونات الجزيء أن ترتفع إلى سوية الطاقة الالكترونية الأعلى في "انتقال الكتروني".

وبما أن كلاً من انتقالات الطاقة الداخلية هذه كمومية، فلن تحدث إلا عند أطوال موجية محددة تقابل طاقة قدرها hv تساوي القفزة الكمومية للطاقة الداخلية. وهناك العديد من سويات الطاقة المختلفة الممكنة لكل نوع من الانتقالات، كما أن هناك أطوالاً موجية عدة يمكن أن تمتص. ويمكن توضيح الانتقالات بمخطط سويات الطاقة كما في الشكل 14 ــ 3. وسويات الطاقة النسبية لعمليات الانتقال الثلاث مرتبة وفق ما يلي: الطاقة الالكترونية > الطاقة الاهتزازية > الطاقة الدورانية، كل منها تختلف بمقدار مرتبة في سوية طاقتها. وهكذا يمكن للانتقالات الدورانية أن تحدث لدى طاقات منخفضة جداً (أطوال موجية أكبر أي منطقة الأمواج الميكروية أو تحت الأحمر البعيدة). أما الانتقالات الاهتزازية فتحتاج إلى طاقات أعلى في منطقة تحت الأحمر القريبة، بينما تحتاج الانتقالات الالكترونية إلى مزيد من الطاقة (في منطقتي المرئي وفوق البنفسجي).

يمتص الجزيء فوتوناً عند قيامه بانتقال طاقي يساوي تماماً طاقة الفوتون، الذي يشترط أن يمتلك الطاقة الصحيحة اللازمة لهذا الانتقال الكمومي.

تحصل الانتقالات الدورانية النقية في المنطقة الحمراء البعيدة وفي منطقة الأمواج الميكروية (تقريباً 10 cm إلى 100µm) حيث تكون الطاقة غير كافية لإحداث انتقالات اهتزازية أو الكترونية.



الشكل 14 ـ 3 مخطط سويات الطاقة يوضح تغيرات الطاقة المرتبطة بامتصاص الإشعاع الكهرمغنطيسي: A، التغيرات الدورانية النقية (تحت الحمراء البعيدة). B، التغيرات الدورانية ـ الاهتزازية (تحت الحمراء القريبة). C، الانتقالات الدورانية ـ الاهتزازية ـ الالكترونية (المرئي وفوق البنفسجي). E_0 الحالة الالكترونية الأرضية و E_1 الحالة الالكترونية المثارة الأولى.

ويكون الجزيء عادة، في درجة حرارة الغرفة، في حالته الالكترونية الدنيا التي تدعى "الحالة الأرضية" (E_0). وهكذا يحصل الانتقال الدوراني الصرف (pure) لدى سوية الطاقة الالكترونية الأرضية. (A في الشكل 14 ـ 3)، مع أن بالإمكان أيضاً وجود توزع محسوس للجزيئات في الحالات المثارة. وعندما يحصل الانتقال الدوراني لوحده، تحدث خطوط امتصاص منفصلة في الطيف، تقابل طول موجة كل خط انتقالاً محدداً. وهكذا يمكن الحصول على معلومات أساسية بشأن سويات الطاقة الدورانية للجزيئات. ومع ذلك فهذه المنطقة ليست ذات أهمية تحليلية تذكر.

> **تحصل الانتقالات الدورانية لدى أطوال موجة طويلة جداً (طاقة منخفضة، تحت الأحمر البعيد) ويرافق هذه الانتقالات ظهور طيوف خطية حادة.**

ومع ازدياد الطاقة (تناقص طول الموجة) تحصل الانتقالات الاهتزازية، إلى جانب الانتقالات الدورانية، بجمع مختلف بين النوعين من الانتقالات. إذ يمكن إثارة كل سوية من السويات الدورانية في السوية الاهتزازية الأرضية إلى سويات دورانية مختلفة في السوية الاهتزازية المثارة. (B في الشكل 14 ـ 3). إلى جانب ذلك، فقد توجد عدة سويات اهتزازية مثارة مختلفة، لكل منها عدد من السويات الدورانية. يؤدي هذا إلى العديد من الانتقالات المنفصلة، وتكون النتيجة طيفاً ذا قمم أو "محفظات" Envelopes ولبنية دقيقة غير مفصولة. يمكن ربط أطوال موجة هذه القمم مع أنماط الاهتزاز ضمن الجزيء. وتقع هذه الأطوال الموجية في المناطق تحت الحمراء الوسطى والبعيدة. ويبين الشكل 14 ـ 4 بعضاً من الطيوف تحت الحمراء النموذجية.

> **تكون الانتقالات الاهتزازية منفصلة أيضاً، إلا أن الانتقالات الدورانية المتوضعة فوقها تؤدي إلى طيف لطاخي smeared مؤلف من خطوط غير مفصولة.**

وتحصل لدى طاقات أعلى (المرئي وفوق البنفسجي) انتقالات مختلفة بين سويات الطاقة الالكترونية، حيث تتراكب عليها الانتقالات الاهتزازية والدورانية (C في الشكل 14 - 3). ويؤدي هذا إلى إعطاء عدد أكبر من الانتقالات الممكنة.

ومع أن جميع الانتقالات تحصل وفق خطوات كمومية تقابل أطوالاً موجية منفصلة، فإن هذه الأطوال الموجية الفردية غفيرة ومتقاربة إلى درجة يصعب معها فصلها إلى خطوط منفردة أو قمم اهتزازية، وتكون المحصلة طيفاً ذا عصابات عريضة من الأطوال الموجية الممتصة. يبين الشكلان 14 ـ 5 و 14 ـ 6 طيوفاً نموذجية في المرئي وفوق البنفسجي.

> تتراكب الانتقالات الالكترونية (في المرئي وفوق البنفسجي) مع الانتقالات الاهتزازية والدورانية. وتكون الطيوف أكثر تلطخاً.

لا تستطيع جميع الجزيئات الامتصاص في منطقة تحت الأحمر. ويشترط لحصول الامتصاص أن يكون هناك تغير في عزم ثنائي قطب الجزيء (القطبية)، فعلى الجزيء الثنائي الذرة أن يمتلك ثنائي قطب دائم (رابطة مشتركة قطبية ذات زوجين من الالكترونات موزعين بشكل غير متساوٍ بين الذرتين) كي يمتص، أما الجزيئات الأكبر فلا تمتص. مثلاً لا يعطي N ≡ N ثنائي قطب ولا يمتص في منطقة تحت الأحمر.

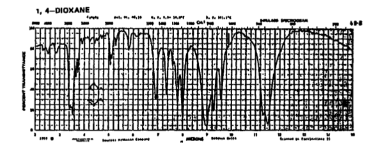
ولكل الجزيئات غير المتناظرة، مثل أول أكسيد الكربون، ثنائي قطب دائم لذلك تكون قادرة على الامتصاص. ولا يمتلك جزيء ثنائي أوكسيد الكربون O=C=O ثنائي قطب دائم، ولكنه قد يبدي ذلك أثناء الاهتزاز. وهكذا فإن نمط الاهتزاز O⇐C⇒O متناظر ليس له ثنائي قطب. أما النمط O⇐C⇐O فيرافقه ظهور ثنائي قطب وبالتالي يكون الجزيء قادراً على امتصاص الإشعاع تحت الأحمر، وذلك بواسطة ثنائي قطب محرض.

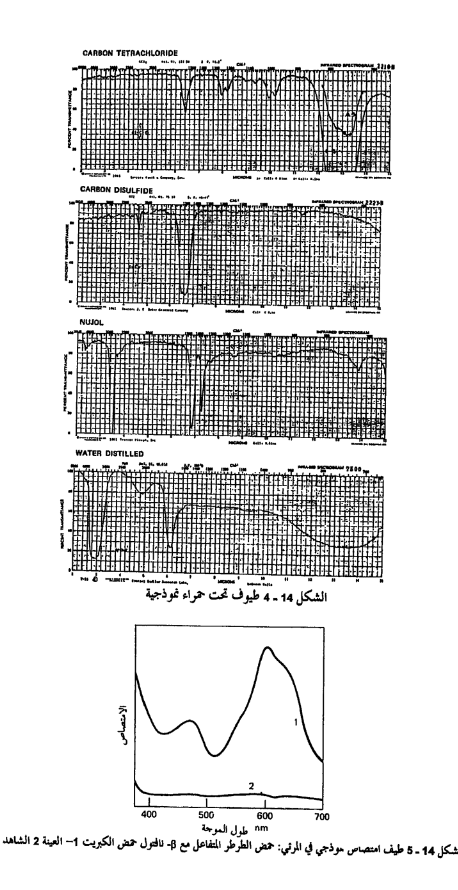
> يجب أن يقوم الجزيء بتغير في عزمه الثنائي القطب كي يمتص الإشعاع تحت الأحمر.

وستناقش فيما يلي أنماط المجموعات والجزيئات التي تمتص في منطقة الإشعاع تحت الأحمر والمناطق الأخرى من أطوال الموجة. ولقد اقتصر نقاشنا على الجزيئات لأن جميع الأنواع الماصة في المحلول تكون على شكل جزيئات (أو أيونات). أما في حالة الذرات المنفردة (التي توجد في اللهب أو القوس الكهربائية) فهي لا تهتز ولا تدور بل تقوم بانتقالاتٍ إلكترونيةٍ فحسب. وتكون طيوفها خطوطاً حادة تقابل انتقالات محددة، وستكون موضع نقاش في الفصل التالي.

> لا تقوم الذرات سوى بانتقالات إلكترونية لذلك تكون طيوفها خطوطاً حادة.

تكون أعمار الجزيئات المثارة قصيرة، وتخسر الجزيئات طاقة إثارتها وتعود أدراجها هابطة إلى الحالة الأرضية. ولكنها بدلاً من أن تصدر الطاقة على شكل فوتونات بطول الموجة نفسها التي امتصت وفقها، تخسر أغلب الجزيئات طاقتها



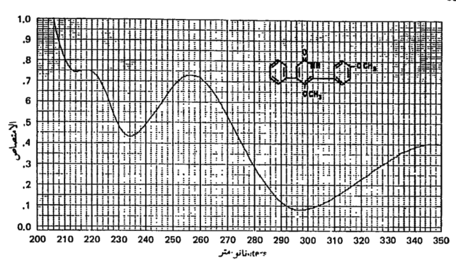


الشكل 14 - 4 طيوف تحت حمراء نموذجية

الشكل 14 - 5 طيف امتصاص موذجي في المرئي: حمض الطرطر المتفاعل مع β- نافتول حمض الكبريت 1– العينة 2 الشاهد

بالاصطدام على شكل حرارة، وتكون هذه الحرارة ضئيلة في أكثر الأطوال حيث لا يمكن الكشف عنها. ويعود إلى ذلك سبب تلون محلول أو مادة ما، أما إذا أعيد إصدار الضوء الممتص بكامله فسيبدو المحلول أو المادة عديمة اللون*. ويصدر الضوء في بعض الحالات، عادة لدى أطوال موجية أكبر، وسيناقش هذا الأمر بتفصيل أكبر في بحث التفلور.

تخسر الجزيئات معظم الطاقة التي امتصتها من الإشعاع، على شكل حرارة بالاصطدام، أي بزيادة الطاقة الحركية للجزيئات المتصادمة.



الشكل 14 - 6 طيف فوق بنفسجي نموذجي: 5 - ميثوكسي - 6 - (P - ميثوكسي فينل) - 4 - 4فينل - 2 (IH) - بيريدون في الميثانول.

14 - 2 الطيوف الالكترونية والبنية الجزيئية: Electronic Spectra and Molecular Structure

ترجع الانتقالات الالكترونية الحاصلة في مناطق المرئي وفوق البنفسجي إلى امتصاص الإشعاع من قبل مجموعات نوعية أو روابط أو مجموعات وظيفية في الجزيء. يعتمد طول موجة الامتصاص وشدته على نمط الانتقال. وطول موجة الامتصاص هي قياس للطاقة اللازمة للانتقال. أما شدة الامتصاص فتعتمد على احتمال حدوث الانتقال عند تفاعل المنظومة الالكترونية مع الإشعاع وعلى قطبية الحالة المثارة.

أنواع الانتقالات: Kinds of Transitions

يمكن تصنيف الالكترونات في الجزيء في أربعة أنماط مختلفة (1) الكترونات الطبقة المغلقة التي لاعلاقة لها بالروابط. تملك هذه الالكترونات طاقات إثارة عالية جداً ولا تسهم في الامتصاص المرئي أو في فوق البنفسجي. (2) الكترونات الروابط المشتركة الأحادية (الكترونات سيغما). تمتلك هذه أيضاً طاقة إثارة عالية، فلا تسهم في الامتصاص المرئي أو فوق البنفسجي. (مثلاً الروابط الاحادية في الفحوم الهيدروجينية المشبعة $-CH_2-CH_2-$) (3) الكترونات الطبقة الخارجية المقترنة اللارابطة (الكترونات n) كتلك الموجودة على O و N و S والهالوجنيات. وهي ليست وثيقة الارتباط مثل الكترونات σ، بل يمكن إثارتها بالضوء المرئي أو فوق البنفسجي. (4) الكترونات المدارات π، مثلاً في الروابط المضاعفة والثلاثية. وهي أسهل الأنماط

الكترونات π (في الرابطة المضاعفة أو الثلاثية) والكترونات n (في الطبقة الخارجية) مسؤولة

* سيبدو المحلول ملوناً في حالة الإشعاع الوحيد الاتجاه المتوازي، لأن الضوء الصادر سينتشر كمنبع نقطي في جميع الاتجاهات.

إثارة، وهي مسؤولة عن معظم الطيوف الالكترونية في المرئي وفوق البنفسجي.

عن أغلب الانتقالات الالكترونية في المرئي وفوق البنفسجي.

تحتل الالكترونات مدارات محددة، كما يحتوي الجزيء، عادة على مدارات فارغة تدعى "مدارات ضد الربط"، وهي تقابل سويات طاقة الحالات المثارة، وهي إما مدارات $\sigma*$ أو $\pi*$ لذلك فامتصاص الإشعاع يحصل أثناء الانتقال الالكتروني إلى مدار ضد الربط.

تذهب الالكترونات المثارة إلى مدارات ضد الربط ($\pi*$ أو $\sigma*$). أغلب الانتقالات فوق 200 nm هي $\pi \rightarrow \pi*$ أو $n \rightarrow \pi*$

إن أكثر الانتقالات شيوعاً تحدث من مدارات π وn إلى المدارات $\pi*$ الضد الربط وتمثل هذه بالانتقالات $\pi \rightarrow \pi*$ و $n \rightarrow \pi*$ وتدل على انتقال إلى حالة مثارة $\pi*$. كذلك يمكن رفع الالكترونات اللارابطة n، عند أطوال موجية قصيرة، إلى حالة ضد الربط n $\pi*$: $\sigma* \rightarrow$ ويحصل ذلك في أطوال موجية دون 200 nm.

وكمثال على الانتقالات $\pi \rightarrow \pi*$ و $n \rightarrow \pi*$، تلك التي تحصل في الكيتونات $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$. وإذا مثلنا الانتقالات الالكترونية ببنى الرابطة التكافؤية فيمكن أن نكتب:

$$>C=\ddot{O} \rightarrow >\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$$

انتقال $\pi \rightarrow \pi*$

$$>C=\ddot{O} \rightarrow >\overset{-}{C}=\overset{+}{O}$$

انتقال $n \rightarrow \pi*$

يبدي الأسيتون مثلاً في طيف امتصاصه انتقالاً ذا شدة عالية من النوع $\pi \rightarrow \pi*$ وانتقالاً آخر منخفض الشدة $n \rightarrow \pi*$. ويلاحظ مثال الانتقال $n \rightarrow \pi*$ في الأثيرات ($R - O - R'$). وبما أن هذا الانتقال يحدث في أدنى من 200 nm، فإن الأثيرات والأثيرات الكبريتية ($R - S - R'$) والسلفيدات الثنائية ($R - S - S - R'$) وألكيلات الأمينات ($R - NH_2$) وألكيلات الهاليدات ($R - X$) جميعها شفافة في مناطق المرئي وفوق البنفسجي، أي أنها لا تملك أية عصابات امتصاص في هذه المناطق.

يمكن تمثيل الشدة النسبية لعصابة الامتصاص بامتصاصيتها المولية ϵ، التي هي في الواقع قياس احتمال حدوث الانتقال الالكتروني. تتناسب الامتصاصية المولية مع كسر الإشعاع الممتص لدى طول موجة معينة، وستناقش كمياً عند الحديث عن قانون بير. ويكفي الآن القول إنها تمثل امتصاص الإشعاع المار عبر محلول 1 M في مسار بطول 1 سم حيث الامتصاص يساوي (− لغ كسر الإشعاع الصادر).

إن احتمال حدوث الانتقالات $\pi \rightarrow \pi*$ أكبر من حدوث $n \rightarrow \pi*$، لذلك تكون شدات عصابات الامتصاص أعلى في الأولى مما هي عليه في الثانية. وتساوي الامتصاصيات المولية لدى قمم عصابات الانتقالات $\pi \rightarrow \pi*$، نموذجياً، 1000 إلى 100,000، بينما من أجل $n \rightarrow \pi*$ تكون أقل من 1000، وتعد ϵ القياس المباشر لشدات العصابات.

الامتصاص بحاملات اللون المعزولة: Absorption by Isolated Chromophores

تدعى المجموعات الماصة في الجزيء حاملات اللون chromophores، ويدعى الجزيء المحتوي على حامل اللون بمولد اللون chromogen، أما المصباغ auxochrome فلا يمتص الإشعاع بحد ذاته ولكنه، عندما يوجد في الجزيء، يعزز قدرة حاملات اللون فيه على الامتصاص، أو يؤدي إلى انزياح طول موجة الامتصاص عندما يتصل مع حامل اللون. ونورد

كمثال مجموعات الهيدروكسيل ومجموعات الأمينو، والهالوجينات. وتمتلك جميعها الكترونات (n) يمكنها أن تتآثر مع الكترونات π في حاملات اللون (ترافق π - n).

يمكن تصنيف التغيرات الطيفية كما يلي:

(1) التغيرات الرافعة لطول الموجة bathochromic shift تنزاح فيها قمة الامتصاص نحو أطوال الموجات الأطول.

(2) التغيرات الخافضة لطول الموجة hypsochromic shift تنزاح فيها قمة الامتصاص نحو أطوال الموجات الأقصر.

(3) تغيرات الإفراط hyperchromism تزداد فيها الامتصاصية المولية.

(4) تغيرات التفريط hypochromism تتناقص فيها الامتصاصية المولية.

لا يتأثر الطيف العائد لحاملات اللون، مبدئياً، بشكل بيّن بالتغيرات البنيوية الطفيفة المصادفة في أنحاء الجزيء الأخرى. فالأسيتون مثلاً:

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

و 2 - بوتانون

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$$

يعطى كل منهما طيوفاً متشابهة بالشكل والشدة. أما إذا كان التغير كبيراً او بجوار قريب من حاملة اللون، عندئذٍ علينا أن نتوقع حدوث التغييرات.

وبالمثل، فإن التأثير الطيفي لحاملتي لون منفصلتين في جزيء (تفصل بينهما رابطتان أحاديتان على الأقل) يكون مستقلاً وجمعياً. وهكذا، في جزيء مثل CH_3CH_2CNS تحصل قمة امتصاص عائدة لمجموعة CNS عند 245 nm وتكون قيمة ∈ لها 800. أما الجزيء $SNCCH_2CH_2CH_2CNS$ فله قمة امتصاص عند 247 nm وبشدة تبلغ الضعف (∈ = 2000).

وقد يؤدي التآثر (التفاعل المتبادل) بين حاملات اللون إلى تشويش سويات الطاقة الالكترونية وتبديل الطيف.

الجدول 14 - 2 عصابات الامتصاص الالكترونية لحاملات لون نموذجية

حاملة اللون	الجملة	$\lambda_{أعظمية}$	$\epsilon_{أعظمية}$
أمين	$-NH_2$	195	2,800
ايتلين	$-C=C-$	190	8,000
كيتون	$C=O$	195	1,000
		270 - 285	18 - 30
ألدهيد	$-CHO$	210	Strong
		220 - 300	11 - 18
نيترو	$-NO_2$	210	Strong
نيتريت	$-ONO$	220 - 230	1,000 - 2,000
		300 - 400	10
آزو	$-N=N-$	285 - 400	3 - 25
بنزين		184	46,700
		202	6,900

	255	170
نفتالين	220	112,000
	275	5,600
	312	175
انتراسين	252	199,000
	375	7,900

يضم الجدول 14 ـ 2 حاملات اللون الشائعة مع أطوال الموجات التقريبية لقمم امتصاصها.

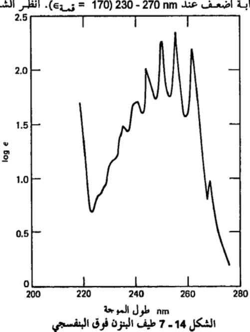
وتجدر الملاحظة أنه لا يمكن حساب أطوال موجات الامتصاص واحتمال الامتصاص (الشدة) بدقة، ويقوم المحلل دائماً بإجراء قياسات للمحاليل المعيارية في شروط محددة بدقة (درجة الحرارة، المذيب، التركيز، ونوع الجهاز... إلخ). وقد تمتلك الأجهزة الحديثة قاعدة معلومات من الطيوف المعيارية وهناك كاتالوجات للطيوف المعيارية تستخدم كمراجع.

الامتصاص بحاملات اللون المترافقة: Absorption by Conjugated Chromphores

عندما تتباعد الروابط المتعددة (مثلاً المضاعفة أو الثلاثية) عن بعضها بمقدار رابطة احادية فقط يقال إن هذه الروابط مترافقة. وتتراكب مدارات π فيها مما يؤدي إلى تناقص فجوة الطاقة بين المدارات المتجاورة. وتكون النتيجة رفعاً في طول الموجة bathochromic في طيف الامتصاص وزيادة في الشدة. وكلما ازدادت درجة الترافق (أي ازداد عدد الروابط المضاعفة أو الثلاثية المتناوبة مع رابطة مفردة) كان الرفع أكبر. كذلك يؤدي ترافق الروابط المتعددة ذات الالكترونات اللارابطة (ترافق n–π) إلى حدوث تغيرات طيفية، كما في: $>C=CH-NO_2$

الامتصاص بالمركبات العطرية: Absorption by Aromatic Compounds

يتصف هذا النوع من المركبات (المحتوية على مجموعات الفنيل أو البنزين) بأنها مترافقة. وتكون الطيوف مختلفة بعض الشيء عما هي عليه في الجمل المترافقة الأخرى بكونها أكثر تعقيداً. فالبنزين ⌬ يمتص بقوة عند 200nm ($\epsilon_{قمة}$ = 6900) مع عصابة أضعف عند 230 - 270 nm ($\epsilon_{قمة}$ = 170). انظر الشكل 14 ـ 7 وتبدي الحزمة



الشكل 14 ـ 7 طيف البنزن فوق البنفسجي

> **تعد المركبات العطرية ماصّات جيدة لإشعاع UV.**

الأضعف بنية دقيقة واضحة حيث تكون كل قمة عائدة لتأثير السويات الفرعية الاهتزازية مع الانتقالات الالكترونية.

ومع إدخال زمر الاستبدال إلى خاتم البنزن، يحصل "تنعيم" للبنية الدقيقة مع رفع لطول الموجة وزيادة في الشدة. فمثلاً تزيد مجموعات الهيدروكسي (OH–) والميثوكسي ($-OCH_3$) والأمينو ($-NH_2$) والنترو ($-NO_2$) والالدهيد (CHO–)، الامتصاص إلى عشرة أضعاف ويعود هذا التأثير الكبير إلى الترافق $\pi \rightarrow n$. وتقوم مجموعات الهالوجين والمثيل بدور المصباغات (Auxochromes).

وتمثل المركبات العطرية المتعددة النوى (خواتم بنزن ملتحمة) مثلاً النفتالين، ترافقاً متزايداً وتمتص لدى أطوال موجية أعلى، أما النفتاسين (أربعة خواتم) فيمتلك قمة امتصاص عند 470 nm (المرئي) ويكون بلون أصفر، ويمتص البنتاسين (خمسة خواتم) عند 570 nm ولونه أزرق (انظر الجدول 14 ـ 1).

وتكون المركبات المتعددة الفنيل $(\ )_n$ التي تتصل جزيئاتها في المواقع بارا (الموضعين 1 و 6 كما هو مبين هنا) قادرة على التأثيرات الرنينية (الترافق) عبر المنظومة بكاملها، وتؤدي زيادة أعداد الخواتم المرتبطة في الموقع بارا إلى رفع طول الموجة. (مثلاً من 250 nm إلى 320 nm في الانتقال من n = 0 إلى n = 4). أما في الجزيئات المرتبطة في الموضع ميتا (الموضعين 1 و 3) فإن مثل هذا الترافق غير ممكن، ولا يحصل رفع محسوس حتى n = 16. ولكن شدة الامتصاص تزداد نتيجة للتأثيرات الجمعية لحاملات اللون المتماثلة.

وتمتص كثير من المركبات العطرية غير المتجانسة، كالبريدين مثلاً، N، في منطقة الـ UV. وتؤدي المستبدلات المضافة إلى تغيرات طيفية كما في مركبات الفينيل.

إن المشعرات الصباغية المستخدمة في معايرات الحمض ـ الأساس ومعايرات الأكسدة ـ الإرجاع (الفصلان 7 و 12) مركبات ـ مترافقة بشدة لذلك تمتص في منطقة المرئي. ويؤدي فقد أو إضافة الكترون أو بروتون إلى تغير كبير في التوزع الالكتروني ومن ثم في اللون.

وإذا كانت مادة (عضوية أو لاعضوية) لا تمتص في فوق البنفسجي أو المرئي. فقد يكون بالإمكان تحضير مشتقات لها تستطيع الإمتصاص. فمثلاً تشكل البروتينات معقداً ملوناً مع النحاس (II) (كاشف بيرية). وتشكل المعادن متمخلبات شديدة التلون مع كثير من الكواشف العضوية المرسبة المبينة في الجدول (5 ـ 2) ومع غيرها. ويمكن إذابة هذه المركبات أو استخلاصها بأحد المذيبات العضوية مثل كلور الاتيلين ثم قياس لون المحلول طيفياً. ونسوق بعد قليل وصفاً للآلية التي تمتص بها المركبات اللاعضوية الإشعاع.

> **يمكن في كثير من الأحيان تحضير مشتق ماص للضوء من مركب غير ماص.**

إن استخدام القياسات الطيفية في منطقة المرئي وفوق البنفسجي (لا سيما الأولى) شائع في الكيمياء السريرية. وذلك بتحضير مشتق أو ناتج تفاعل ملون يمكن ربطه بالمادة قيد الاختبار. مثلاً يفاعل الكرياتينين في الدم مع أيون البيكرات في وسط قلوي لتشكيل ناتج ملون يمتص عند 490 nm. كذلك يفاعل الحديد مع الباثو فيناثرولين ويقاس المحلول الناتج لدى 535 nm. وتفاعل الفسفات اللاعضوية مع الموليبدينوم (VI) ويُرجع المعقد المتشكل لإعطاء "أزرق الموليبدينوم"، (بتكافؤ +5) الذي يمتص عند 660 nm، كذلك يؤكسد حمض البول بالفسفوتنغستات القلوية، ويقاس ناتج إرجاع الفسفوتنغستات الأزرق عند 680 nm. تتضمن قياسات الـ UV تعيين الباربتيورات في محلول قلوي عند 252 nm، ومراقبة العديد من التفاعلات الأنزيمية بتتبع تغير الامتصاص عند 340 nm الناجم عن تغير في الشكل المرجع للنيكوتين أميد أدنين

ثنائي الناكليوتيد (NADH)، الذي هو متفاعل أو ناتج تفاعل شائع في التفـاعلات الأنزيمية وستناقش القياسات السريرية بمزيد من التفصيل في الفصل 19.

المركبات اللاعضوية: Inorganic Compounds

يمكن أن يرّد امتصاص الإشعاع المرئي أو فوق البنفسجي بمعقد معدن إلى واحد أو أكثر من الانتقالات التالية:

(1) إثارة أيون المعدن.

(2) إثارة اللاقطة ligand.

(3) انتقال الشحنة.

ويكون عادة لإثارة أيون معدن في معقد امتصاصية مولية منخفضة (ε)، من المرتبة 1 إلى 100، لذا فهي ليست مفيـدة في التحاليل الكمية. ومعظم اللاقطات المستعملة هي عوامل مخلبية عضوية ذات خصائص امتصاص سلف نقاشـها أعـلاه، أي أنها تقوم بالانتقالات $\pi \to \pi^*$ و $n \to \pi^*$. ويماثل التعقيد مع أيون المعـدن "برتنة" الجزيء ويؤدي ذلـك إلى تغير في طول موجة الامتصاص وشدته وتكون هذه التغيرات طفيفة في أغلب الحالات.

يعود اللون الشديد للمتمخلبات المعدنية، في كثير من الأحيان، إلى انتقالات الشحنة. وتمثل هـذه الانتقـالات حركـة الالكترونات من أيون المعدن إلى اللاقطـة أو العكس. وتتضمـن هـذه الانتقـالات رفـع الالكترونـات مـن السـويات π في اللاقطة أو من مدارات σ الرابطـة إلى المدارات الفارغـة في أيـون المعـدن، أو رفـع الكترونـات σ المرتبطـة إلى مـدارات π الفارغة في اللاقطة. عندما تحدث مثل هذه الانتقالات، يحصل في الواقع تفاعل أكسدة ارجاع بين أيون المعـدن واللاقطـة. وعادة يُرجع أيون المعدن وتتأكسد اللاقطة، ويرتبط طول الموجة (الطاقة) الأعظمية الممتصة مع السـهولة الـتي يحصـل بهـا التبادل. ويمكن لأيون معدن في حالة أكسدة أدنى، متعقـد، مـع لاقطـة ذات ألفـة الكترونيـة عاليـة، أن يتأكسـد دون أن يتخرب المعقد. وكمثال مهم على ذلك معقد اللاقطة 1,10 فينانترولين مع الحديد(II).

إن انتقالات الشحنة تـكون بالغة الشدة، إذ أن قيم ε تبلغ، نموذجياً، 10,000 إلى 100,000، وهي تحصل في المرئي أو في الـ UV. وتزداد الشدة (سهولة انتقال الشحنة) بازديـاد مقـدار الـترافق في اللاقطـة. وتكون المعقدات المعدنية من هذا النمط شديدة التلّون بسبب امتصاصها المرتفع، وهـي تناسب تماماً تحري وقياس التراكيز التجارية للمعادن.

> تكون انتقالات الشحنة بين أيون المعـدن واللاقطة المعقَّـدة بالغـة الشدة.

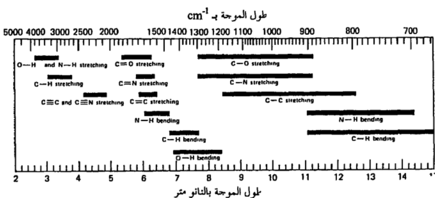
14 ـ 3 الامتصاص تحت الأحمر والبنية الجزيئية:

Infrared Absorption and Molecular Structure

تمتص المجموعات المهتزة في منطقة تحت الأحمر ضمن مجـال محـدد مـن أطـوال الموجـة، ويتـأثر الطـول الموجـي الدقيـق بالمجموعات المجاورة. وتكون قمم الامتصاص أكثر دقة مما هـي عليـه في فـوق البنفسـجي أو المرئـي، كمـا يكـون تعرفهـا أسهل. أضف إلى ذلك أن كل جزيء يمتلك طيف امتصاص كامل يتميز بأنه خاص بذلك الجزيء، وهكذا يتـم الحصـول على "بصمات" ذلك الجزيء. انظر كمثال، الطيف العلوي في الشكل 14 ـ 4. ان فهارس طيـوف الأشـعة تحـت الحمـراء متوافرة وتحوي عدداً كبيراً من المركبات للمقارنة. ارجع إلى المراجع في نهاية الفصل. وسـتبدي بـالطبع مزائـج المركبـات الماصة طيفاً مركباً لهذه المزائج، ومع ذلك فمن الممكن تعرف المركبات الفردية من قمم الامتصاص العـائدة للمجموعـات

لنوعية الموجودة على الجزيء ويلخص الشكل 14 ـ 8 المناطق التي تمتص فيها مختلف المجموعات. إن الامتصاص في منطقة الـ 6 إلى 15 µm شديد الاعتماد على البيئة الجزيئية، وتسمى هذه بمنطقة "البصمات" fingerprint region ويمكن تعرف الجزيء بمقارنة امتصاصه في هذه المنطقة مع الطيوف المعلومة في المراجع الخاصة بذلك.

منطقة تحت الأحمر هي منطقة "البصمات".



الشكل 14 ـ 8 اهتزازات المجموعات المختلفة وعلاقتها بمناطق الامتصاص في تحت الأحمر.

14 ـ 4 مطيافية تحت الأحمر القريبة: Near - Infrared Spectrometry

تستخدم منطقة تحت الأحمر الوسطى (25 µm - 1.5 µm). بشكل واسع في التحاليل الكيفية إستناداً إلى البنية الدقيقة للطيوف في هذه المنطقة. أما التحاليل الكمية فهي محدودة بسبب ضرورة تمديد العينات لإجراء القياسات وصعوبة إيجاد المذيبات التي لا تمتص في المنطقة المعنية. وتسمى منطقة الطيف ما بين 0.75 إلى 2.5 µm (2500 nm - 750 nm) منطقة تحت الأحمر القريبة (منطقة NIR). وتكون عصابات الامتصاص في هذه المنطقة ضعيفة وليست ذات سمات ولكنها تفيد في القياسات الكمية اللاتخريبية، مثلاً في تحليل العينات الصلبة. وهي ترجع إلى التوافقيات الاهتزازية والعصابات المركّبة، وهي "انتقالات ممنوعة" ذات احتمال منخفض لذلك فهي ضعيفة، وترتبط بالاهتزازات الأساسية في منطقة تحت الأحمر الوسطى. تؤدي إثارة الجزيء من حالته الاهتزازية الأرضية إلى حالة اهتزازية أعلى، حيث العدد الكمي الاهتزازي $v \geq 2$، إلى امتصاصات توافقية. وهكذا تنشأ العصابة الأولى: من الانتقال من $v = 0$ إلى $v = 2$، بينما تنشأ العصابة الثانية والثالثة من $v = 0$ إلى $v = 3$ و $v = 0$ إلى $v = 4$ على الترتيب.

وتنشأ عصابات الامتصاص المركبة عندما يثار آنياً اهتزازان جزيئيان مختلفان. تتناقص شدة عصابات overtone تقريباً بمقدار مرتبة من أجل كل overtone متعاقب. ويعود الإمتصاص في NIR (تحت الأحمر القريبة) بشكل رئيسي إلى حركات الشد والإنحناء للروابط C – H و O – H و N – H.

ويمكن الإمعان في قسمة منطقة NIR إلى NIR القصيرة الموجة (1100 nm - 750 nm) وNIR الطويلة الموجة (2500 nm - 1100 nm). وتعتمد هذه التقسيمات الثانوية كلياً على نوع الكاشف المستعمل في المنطقتين (كاشف السيليكون للأولى وكاشف PbS أو InGaAs أو جرمانيوم للثانية). ويكون الامتصاص عموماً أضعف في منطقة NIR القصيرة طول الموجة، لذلك تستخدم أطوال من المسارات الضوئية من 1 ـ 10 سم، بينما تستخدم من أجل NIR الطويلة الموجة خلايا أقصر من مرتبة 1 ـ 10 مم. وهذا تفريق مهم، لأن الخلايا الأكثر طولاً تعطي قياساً أكثر تمثيلاً للعينة.

ويكون امتصاص NIR عادة أقل شدة بمقدار 10 ـ 100 مرة منه في منطقة IR الوسطى، لذلك يتم قياس العينات "نظيفة" neat على شكل مسحوق أو رومة slurries أو محلول دون تمديد. أما في IR الوسطى فتمدد العينات عادة وتكون على شكل أقراص من KBr، أو أفلام رقيقة أو محاليل مع اقتصار أطوال الخلايا على المجال 10 µm إلى 1 mm.

وبينما تكون الطيوف في IR القريبة عديمة السمات وذات امتصاص ضعيف، فإن نسبة الإشارة إلى الضجيج تكون عادة عالية بسبب منابع الإشعاع الشديدة والتمرير الإشعاع العالي (Througtput) والكواشف الحساسة في مطيافيات IR الوسطى، نموذجياً، من مرتبة الأجزاء بالألف من الامتصاص، بينما تعمل كواشف IR القريبة في مستويات ضجيج من مرتبة الميكرو من الامتصاص، أي أنها أدنى بـ 1000 مرة (انظر تعريف الامتصاص الذي يلي). لذلك يمكن تحقيق نتائج تحليلية كمية ممتازة بالتعيير الملائم. وبسبب اختراقها للعينات غير الممددة وإمكانية استخدام خلايا ذات مسارات طويلة نسبياً، فإن NIR مفيدة في القياسات اللاتخريبية والسريعة للعينات الأكثر تمثيلاً. مع ذلك فإن انخفاض الفصل في هذه التقنية حدّ من استخدامها لسنين عديدة إلى أن توافرت الحاسبات المخبرية وجرى تطوير التقنيات الإحصائية (القياسات الكيميائية) لجعل الأجهزة تتدرب على تعرف مركبات العينة الموجودة في حامل (MATRIX) معقد وفصل طيوفها. وبالأساس تستخدم المحاليل المعيارية التعييرية المحتوية على العينة بتراكيز مختلفة في حامل العينة كوحدات تدريبية تستطيع برمجيات حاسوب الجهاز أن تستخلص منها طيف العينة وأن تحضر منحني التعيير. وبشكل عام، فإن الطيف بالكامل يقاس آنياً (انظر الأجهزة والأدوات فيما يلي) حيث تستخدم المئات بل الآلاف من أطوال الموجة لاستخلاص الطيف.

يفيد الامتصاص في NIR في التحاليل الكمية اللاتخريبية مثلاً يمكن قياس محتوى القمح من البروتين بسرعة.

14 ـ 5 مذيبات القياسات الطيفية: Solvents for Spectrometry

من الواضح ان المذيب المستخدم في تحضير العينة يجب أن لا يمتص بمقدار محسوس في منطقة طول الموجة التي يجري فيها القياس. ولا يشكل هذا مشكلة في منطقة المرئي، إذ يتوافر العديد من المذيبات العديمة اللون، كما أن الماء يستخدم بالطبع مذيباً للمواد اللاعضوية. كذلك يمكن استخدام الماء في منطقة فوق البنفسجي. ان العديد من المواد المقيسة في منطقة فوق البنفسجي هي مركبات عضوية غير ذوابة في الماء لذلك ينبغي استعمال مذيب عضوي. ويضم الجدول 14 ـ 3 عدداً من المذيبات للاستخدام في منطقة فوق البنفسجي. ان نقطة الانقطاع، في هذا الجدول، هي أدنى طول موجة يقترب عندها الامتصاص (انظر أدناه) من الواحد، باستعمال خلية بطول 1 سم وباستعمال الماء شاهداً. ويمكن استخدام جميع هذه المذيبات وصولاً إلى منطقة المرئي على الأقل.

وقد يؤثر اختيار المذيب أحياناً على الطيف في منطقة فوق البنفسجي بسبب التآثرات مذيب ـ مذاب.

***الجدول 14 ـ 3* حد الشفوفية الأدنى للمذيبات في منطقة فوق البنفسجي**

نقطة الإنقطاع nm[a]	المذيب	نقطة الإنقطاع nm[a]	المذيب
233	ثنائي كلوروميتان	200	الماء
235	بوتيل ايثر	205	ايتانول (95%)
245	كلوروفورم	210	اسيتونتريل
255	بروبريونات الايتيل	210	سيكلوهكسان

260	فورمات الميتيل	210	سيكلوبنتان
265	رباعي كلوريد الكربون	210	هيبتان
270	N,N - ثنائي ميثي فورماميد	210	هكسان
280	بنزين	210	ميتانول
285	تولوين	210	بنتان
290	m - كسيلين	210	كحول ايزوبروبيل
305	بيريدين	215	ايزواوكتان
330	اسيتون	220	ديكوسان
360	بروموفورم	220	ثنائي ايتيل ايثر
380	ثنائي سلفيد الكربون	220	غليسرول
380	نتروميتان	230	1- 2 - ثنائي كلوروايتان

a *طول الموجة التي يكون الامتصاص عندها يساوي 1 في خلية طولها 1 سم باستخدام الماء كشاهد.*

فلدى الانتقال من مذيب لا قطبي إلى آخر قطبي يمكن أن ينشأ فقد للبنية الدقيقة ويمكن أن ينزاح طول موجة الامتصاص الأعظمي (إما في اتجاه رفع أو تخفيض طول الموجة وذلك بحسب طبيعة الانتقال ونوع المذيب - المذاب).

وتزداد أهمية ايجاد مذيب مناسب في منطقة تحت الأحمر، حيث يكون من الصعب إيجاد مذيب واحد شفاف بشكل كامل. ويؤدي استخدام رباعي كلوريد الكربون أو ثنائي سلفيد الكربون (بغض النظر عن الآثار الضارة بالصحة) إلى شمول معظم المنطقة الشائع استعمالها من 2.5 إلى 1.5 ميكرومتر (انظر الشكل 14 - 4). ويبدي الماء عصابات امتصاص شديدة في منطقة تحت الأحمر، ولا يمكن استخدامه إلا في أجزاء محدودة من الطيف. كذلك ينبغي استخدام خلايا مصنوعة من مواد مناسبة للماء، ويستخدم ملح الطعام الصخري عادة لتصنيع الخلايا لمنطقة تحت الأحمر لأن الزجاج يمتص الإشعاع في هذه المنطقة، ولكن الملح قابل للذوبان في الماء، لذلك ينبغي أن يكون المذيب خالياً من الرطوبة إذا استخدمت خلايا الملح الصخري هذه.

> **إن المذيبات الشفافة في منطقة IR محدودة. يجب أن تستخدم محاليل مركزة من العينة في أغلب الأحيان.**

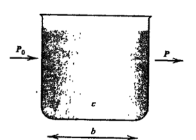
14 - 6 الحسابات الكمية: Quantitative Calculations

يمكن الربط كمياً بين كسر الإشعاع الممتص من قبل محلول عينة ماصة للضوء وبين تركيزها. ونقدم هنا الحسابات في حالة مادة ماصة واحدة ثم مزائج من المواد الماصة.

قانون بير: Beer's Law

يعطي مقدار الإشعاع الوحيد اللون الممتص من قبل عينة بقانون بير - بوغر - لامبرت، والمسمى عادة قانون بير. لندرس امتصاص إشعاع وحيد اللون كما في الشكل 14 - 9. يمر إشعاع وارد قوته P_0 خلال محلول تركيز المادة الماصة فيه يساوي c وطول مسار الضوء b، وتساوي قوة الإشعاع الصادر (المبثوث) p، وقوة الإشعاع هذه هي التي يقيسها المطياف. وقد اكتشف كل من بوغر في 1729 ولامبرت في 1760 أنه عندما تمتص الطاقة الكهرمغناطيسية، فإن قوة الطاقة الصادرة تتناقص هندسياً (أسيّاً). لنفرض، مثلاً، أن مقدار 25 % من طاقة الإشعاع في الشكل 14 – 9 تمتص في مسار

ضوئي طوله b. ويمتص مقدار 25 % من الطاقة الباقية (25 % من $0.75\ P_0$) في المسار الضوئي التالي بطول b، تاركاً 56.25 % إشعاعاً صادراً. ويمتص مقدار 25 % من هذا الإشعاع الباقي في مسار ضوئي آخر بطول b وهكذا دواليك، بحيث يلزم مسار ضوئي بطول لا نهائي لامتصاص طاقة الإشعاع كلها. وبما أن الكسر الصادر من طاقة الإشعاع يتلاشى أسياً على طول المسار، فيمكن أن نكتبه بشكل أسي:



الشكل 14 ـ 9 امتصاص الإشعاع. P_0 = قوة الإشعاع الوارد، P = قوة الإشعاع الصادر، c = التركيز، b= طول المسار.

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-kb} \qquad (4 - 14)$$

حيث k ثابت وT تسمى "الإصدار" وهي كسر طاقة الإشعاع الصادر. وبكتابة المعادلة هذه بشكل لوغارتمي يحصل على:

$$\log T = \log \frac{P}{P_0} = -kb \qquad (5 - 14)$$

وفي 1852 أعلن كل من بير وبرنارد أن قانوناً مشابهاً يطبق بشأن اعتماد T على التركيز:

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-k'c} \qquad (6 - 14)$$

حيث 'k هو ثابت جديد، أو

$$\log T = \log \frac{P}{P_0} = -k'c \qquad (7 - 14)$$

وبتوحيد هذين القانونين نحصل على قانون "بير" الذي يصف اعتماد T على كل من طول المسار والتركيز.

$$\boxed{T = \frac{P}{P_0} = 10^{-abc}} \qquad (8 - 14)$$

حيث a هو ثابت يضم كلاً من k و'k. و

$$\boxed{\log T = \log \frac{P}{P_0} = -abc} \qquad (9 - 14)$$

والأسهل أن نتخلص من الإشارة السالبة على الطرف الأيمن وأن نقوم بتعريف حد جديد هو "الامتصاص".

$$\boxed{A = -\log T = \log \frac{1}{T} = \log \frac{P_0}{P} = abc} \qquad (10 - 14)$$

حيث تمثل A الامتصاص. تعد هذه المعادلة الصيغة الأعم لقانون بير. وتجدر الملاحظة أن الامتصاص هو الذي يتناسب

إن قانون بير بسيط بساطة abc!

طرداً مع التركيز.

تعطى النسبة "المئوية للإصدار" بالمعادلة:

$$\%T = \frac{P}{P_0} \times 100 \qquad (11 - 14)$$

يمكن إعادة ترتيب المعادلة 14 ـ 10. وبما أن T = %T/100 إذن:

$$A = \log \frac{100}{\%T} = \log 100 - \log \%T$$

أو

$$A = 2.00 - \log \% T$$

و

$$\% T = \text{antilog}\,(2.00 - A) \qquad (12 - 14)$$

يقدر طول المسار في المعادلة 14 ـ 10 بالسم والتركيز بالغرامات في الليتر. يدعى الثابت a معامل الامتصاص وهو يعتمد على طول الموجة وعلى طبيعة المادة الماصة. ويتغير الامتصاص في طيف الامتصاص مع طول الموجة بتناسب طردي مع a (حيث يكون كل من b و c ثابتين). يسمى جداء معامل الامتصاص في الوزن الجزيئي للمادة الماصة الامتصاص المولي ∈. وهكذا:

يتغير الامتصاص بتغير طول الموجة ويمثل طيف الامتصاص.

$$A = \epsilon bc \qquad (13 - 14)$$

حيث تقدر c هنا بالمول في الليتر. يكون طول مسار الخلية في فوق البنفسجي والمرئي من الطيف عادة 1 سم، وواحدات ∈ هي سم$^{-1}$ مول$^{-1}$ ل، بينما a هي سم$^{-1}$ غ$^{-1}$ل. ويمكن استخدام الامتصاص a بواحدات غير g/l، وكذلك يمكن مثلاً، التعبير عن التركيز بواحدات (ppm). ولكن الواحدات المعتمدة للنشر فهي كما تقدم وصفه ولا يطبق قانون بير إلا في حال الضوء الوحيد اللون لأن معامل الامتصاص يتغير مع طول الموجة.

$a = cm^{-1}\ g^{-1}\ L$
$\epsilon = cm^{-1}\ mol^{-1}\ L$

لقد استخدمنا هنا التسميات والرموز الموصى بها من قبل مجلة "الكيمياء التحليلية". وقد تظهر بين الحين والآخر، لاسيما في المنشورات القديمة مصطلحات أخرى مثل الكثافة الضوئية بدلاً من الامتصاص ومعامل الانطفاء بدلاً من القدرة على الامتصاص، ولكن استعمالها لم يعد معمولاً به في الوقت الحالي. ويضم الجدول 14 ـ 4 بعضاً من التسميات القديمة.

الجدول 14 ـ 4 التسمية المطيافية

الأسماء أو الرموز القديمة	*الاسم المعتمد*
الكثافة الضوئية (OD)، الانطفاء، الامتصاصية	الامتصاص (A)
معامل الانطفاء، قرينة الامتصاصية	الامتصاصية (a)
قرينة المص I أو d	طول الممر (b)

الاصدارية، العبور	الاصدار (T)
(ميلي ميكرون) mμ	طول الموجة (nm)

هناك العديد من رموز قانون بير في النشرات العلمية. نورد بعضاً منها.

مثال (14 - 1): تعين عينة موضوعة في خلية 1 سم بواسطة مطياف بحيث تصدر 80 % من الضوء لدى طول موجة محددة. فإذا كان معامل امتصاص هذه المادة لدى طول الموجة هذا يساوي 2 فما هو تركيز المادة؟

الحل:

T بلا واحدات اختبر واحدات الأبعاد.

بما أن النسبة المئوية للإصدار هي 80 % لذا فإن T = 0.80

$$\log \frac{1}{0.80} = 2.0\ cm^{-1}g^{-1}L \times 1.0\ cm \times c$$

$$\log 1.2_5 = 2.0\ g^{-1}L \times c$$

$$c = \frac{0.10}{2.0} = 0.050\ g/L$$

مثال (14 - 2): لوحظ أن محلولاً يحتوي 1.00 ملغ من أيون (كمعقد الثيوسيانات مثلاً) في 100 مل، يصدر 70.0 % من الضوء الوارد بالمقارنة مع شاهد مناسب (أ) ما هو امتصاص المحلول لدى طول الموجة هذا؟ (ب) ما هو كسر الضوء الذي سيصدره محلول تركيزه أكبر بأربعة أضعاف؟

الحل:

(أ)

$$T = 0.700$$

$$A = \log \frac{1}{0.700} = \log 1.43 = 0.155$$

(ب)

$$0.155 = ab\ (0.0100 g/L)$$

$$ab = 15.5\ L/g$$

لذلك

$$A = 15.5\ L/g\ (4 \times 0.0100\ g/L) = 0.620$$

$$\log \frac{1}{T} = 0.620$$

$$T = 0.240$$

لقد كان بالإمكان حساب امتصاص المحلول الجديد بشكل مباشر أكثر كالتالي:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{abc_1}{abc_2} = \frac{c_1}{c_2}$$

$$A_2 = A_1 \times \frac{c_2}{c_1} = 0.155 \times \frac{4}{1} = 0.620$$

مثال (14 - 3): تتفاعل الأمينات RNH_2 مع حمض المُر (حمض البيكريك) لإعطاء بيكرات الأمين التي تمتص بشدة عند 359 nm ($\epsilon = 1.25 \times 10^4$). يذاب مقدار 0.1155 غراماً من أمين مجهول في الماء ثم يمدد إلى 100 مل. فإذا كان امتصاص هذا المحلول 0.454 لدى 359 nm باستخدام خلية 1 سم، فما هو الوزن الصيغي للأمين؟ ما هي الصيغة المحتملة؟

الحل:

$$A = \epsilon bc$$

$$0.454 = 1.25 \times 10^4\ cm^{-1}\ mol^{-1}\ L \times 1.00\ cm \times c$$

$$c = 3.63 \times 10^{-5}\ mol/L$$

في الحوجلة الأصلية $\frac{(3.63 \times 10^{-5}\ mol/L)\ (0.250\ L)}{1.00\ mL} \times 100\ mL = 9.08 \times 10^{-4}\ mol$

$$\frac{0.1155\ g}{9.08 \times 10^{-4}\ mol} = 127._2\ g/mol$$

إن الوزن الصيغي للكلوروأنيلين، $ClC_6H_4NH_2$، يساوي 127.6، لذلك من المحتمل أن يكون هو الأمين المعني.

مثال (14 - 4): يعين الكلوروأنيلين في عينة بشكل مشابه لبيكرات الأمين في المثال السابق. تفاعل عينة وزنها 0.0265 غراماً مع حمض البيكريك وتمدد إلى 1 ليتر. يعطي المحلول امتصاصاً يساوي 0.368 في خلية 1 سم. ما هي النسبة المئوية للكلوروأنيلين في العينة.

الحل:

$$A = \epsilon bc$$

$$0.368 = 1.2 \times 10^4\ cm^{-1}\ mol^{-1}\ L \times 1.00\ cm \times c$$

$$c = 2.94 \times 10^{-5}\ mol/L$$

كلوروأنيلين $(2.94 \times 10^{-5}\ mol/L)\ (127.6\ g/mol) = 3.75 \times 10^{-3}\ g$

$$\frac{3.75 \times 10^{-3}\ g}{2.65 \times 10^{-2}\ g} \times 100\% = 15.0\%$$

المزائج: *Mixtures*

من الممكن أجراء الحسابات الكمية في حالة احتواء المحلول على نوعين ماصين طيفاهما متداخلان. ويتضح من قانون بير أن الامتصاص الإجمالي A عند طول موجة معين يساوي مجموع امتصاص المواد الماصة جميعها. ومن أجل مادتين ماصتين، وإذا كانت c مقدرة بالغرامات في الليتر نجد أن.

$$A = a_x bc_x + a_y bc_y \quad (14 - 14)$$

أو إذا كانت c مقدرة بالمول في الليتر

$$A = \epsilon_x\ bc_x + \epsilon_y\ bc_y \quad (15 - 14)$$

حيث يشير الدليلان x و y إلى المادتين في المزيج.

> إن امتصاصات المواد الفردية الماصة جمعية.

لندرس، كمثال، تعيين مادتين x و y مبيّن طيفا امتصاصهما في التركيز المعطى بالخطين المستمرين في الشكل 14 ـــ 10، ومبين طيف مزيجهما بالخط المنقط. وبما أن هناك مجهولين، يجب اجراء قياسين. وتتلخص التقنية بانتقاء طولي موجة لإجراء القياس، الأول يقع عند قمة امتصاص x ($\lambda1$ في الشكل) والأخر عند قمة إمتصاص y ($\lambda2$ في الشكل). نكتب عندئذ:

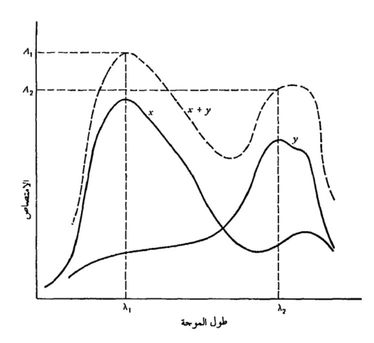
$$A_1 = A_{x1} + A_{y1} = \epsilon_{x1}bc_x + \epsilon_{y1}bc_y \quad (16 - 14)$$

$$A_2 = A_{x2} + A_{y2} = \epsilon_{x2}bc_x + \epsilon_{y2}bc_y \quad (17 - 14)$$

حيث A_1 وA_2 هما الامتصاصان عند طولي الموجة λ_1 وλ_2 على التوالي (من أجل المزيج)، وA_{x1} وA_{y1} هما امتصاصا x وy عند طول الموجة 1، وA_{x2} وA_{y2} هما امتصاصا x وy، على التوالي، عند طول الموجة 2.

وبالمثل ϵ_{x2} وϵ_{y1} هما الامتصاصان المولیان لكل من x وy عند طول الموجة 1، بينما ϵ_{x2} وϵ_{y2} هما الامتصاصان المولیان لكل من x وy، على التوالي، عند طول الموجة 2. ويعين هذان الامتصاصان المولیان بإجراء القياس على محلولين نقيين يحتويان x و y (معلومي التركيز المولي) لدى طولي الموجة 1 و2 (ε لا يتعلق بالتركيز ولا يتأثر بوجود مواد أخرى في المحلول).

> لدينا مجهولان c_x وc_y لذا نحتاج لكتابة معادلتين يمكن حلهما آنياً.



الشكل 14 - 10 طيفا امتصاص المادتين النقيتين x وy ومزيج منهما بالتراكيز ذاتها في الحالتين.

لذلك نحصل على معادلتين لا تحويان سوى مجهولين هما c_x وc_y يمكن حسابهما بحل المعادلتين 14 ـــ 16 و14 ـــ 17 آنياً.

مثال (14 - 5): يتراكب طيفا امتصاص كل من ثنائي كرومات البوتاسيوم وبرمنغنات البوتاسيوم في محلول M 1 من H_2SO_4. ولـ $K_2Cr_2O_7$ قمة امتصاص عند 440 nm ولـ $KMnO_4$ عصابة عند 545 nm (القمة في الواقع تكون عند 525 nm، ولكن تستخدم عادة الموجة الأطول حيث يكون تداخل $K_2Cr_2O_7$ أقل). حلل مزيج بقياس الامتصاص لدى طولي الموجة هذين، وحصل على النتائج التالية:

$A_{440} = 0.405$ ، $A_{545} = 0.712$ في خلية 1 سم (تقريباً، فالطول الدقيق غير معروف). وقد أعطى محلولان الأول من $K_2Cr_2O_7$ $(1.00 \times 10^{-3}\,M)$ والثاني من $KMnO_4$ $(2.00 \times 10^{-4}\,M)$ في $1 = M$ H_2SO_4، باستخدام الخلية ذاتها، النتائج التالية:

.$A_{Cr,440} = 0.374$ ،$A_{Cr,545} = 0.009$ ،$A_{Mn,440} = 0.019$ ،$A_{Mn,545} = 0.475$

احسب تركيزي البرمنغنات وثنائي الكرومات في محلول العينة.

الحل:

إن طول المسار b ليس معلوماً تماماً، ولكن بما أن الخلية ذاتها تستخدم في جميع القياسات لذلك فهو ثابت. يمكننا حساب الجداء εb من قياسات التعيير ثم استعمال هذا الجداء الثابت في الحسابات (لندعوه الثابت k):

يثبت طول المسار ليصبح جزءاً من الثابت.

$$0.374 = k_{Cr,440} \times 1.00 \times 10^{-3};\quad k_{Cr,440} = 374$$

$$0.009 = k_{Cr,545} \times 1.00 \times 10^{-3};\quad k_{Cr,545} = 9$$

$$0.019 = k_{Mn,440} \times 2.00 \times 10^{-4};\quad k_{Mn,440} = 95$$

$$0.475 = k_{Mn,545} \times 2.00 \times 10^{-4};\quad k_{Mn,545} = 2.38 \times 10^{3}$$

$$A_{440} = k_{Cr,440}\left[Cr_2O_7^{2-}\right] + k_{Mn,440}\left[MnO_4^{-}\right]$$

$$A_{545} = k_{Cr,545}\left[Cr_2O_7^{2-}\right] + k_{Mn,545}\left[MnO_4^{-}\right]$$

$$0.405 = 374\left[Cr_2O_7^{2-}\right] + 95\left[MnO_4^{-}\right]$$

$$0.712 = 9\left[Cr_2O_7^{2-}\right] + 2.38 \times 10^{3}\left[MnO_4^{-}\right]$$

بحل جملة المعادلتين آنياً ينتج:

$$\left[Cr_2O_7^{4-}\right] = 1.01 \times 10^{-3} M;\quad \left[MnO_4^{-}\right] = 2.95 \times 10^{-4} M$$

لاحظ أنه من أجل Cr عند 545 nm، حيث تتداخل مع قمة Mn الرئيسية، قيس الامتصاص إلى رقم واحد، لأنه صغير جداً. وهذا جيد، إذكلما صغر الامتصاص كانت الحاجة إلى تصحيح القراءة أصغر. والوضع المثالي أن يكون صفراً.

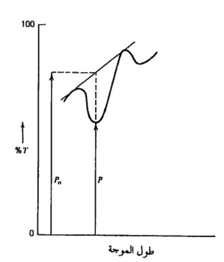
وإذا تراكب الطيفان عند طول موجة واحدة فقط، يصبح الحل أبسط وأكثر سهولة. مثلاً إذا لم يتراكب طيف x مع طيف y عند طول الموجة 2، فإن بالإمكان تعيين تركيز y من قياس واحد عند طول الموجة 2، تماماً كما لو كانت المادة y غير موجودة في مزيج. ثم يحسب بعد ذلك تركيز x من الامتصاص لدى طول الموجة 1 بطرح إسهام y في الامتصاص عند طول الموجة هذا، أي من المعادلة 14 ـ 16. وينبغي، بالطبع، أن يعين معامل الامتصاص المولي لـ y عند طول الموجة 1. أما إذا لم يكن هناك تراكب لأي من الطيفين لدى طول موجة القياس (وهي عادة عند الامتصاص الأعظم) فيمكن تعيين كل مادة على حدة بالطريقة المعتادة.

افترضنا أثناء إجراء هذه القياسات المختلفة أن قانون بير ينطبق في كل مجال التراكيز المستعملة. وإذا كانت إحدى المواد أكثر تركيزاً من الأخرى، فقد يكون امتصاصها كبيراً لدى كلا طولي الموجتين بالمقارنة مع امتصاص المادة الأخرى فيكون تعيين هذه المادة الأخرى غير دقيق.

تتضمن الأجهزة الرقمية الحديثة التي تسجل كامل طيف المحلول حاسباً قادراً على حساب تراكيز عدة مواد مجهولة في العينة ذات الطيوف المتداخلة وذلك باستعمال قيم الامتصاص عند العديد من الأطوال الموجية المختلفة، وتقوم بحل المعادلات الآنية. انظر مقاييس الطيف الشبكية الديودية في القسم 14 ـ 9.

يمكن بالقياسات في أطوال موجية متعددة تحليل نصف دستة من المركبات ويزيد. القسم **14 ـ 25** والشكل **14 ـ 9**.

تسجل أجهزة قياس الطيف تحت الأحمر عادة نسبة الإصدار المئوية كتابع لطول الموجة. ويؤدي وجود الإشعاع المبعثر، في قياسات IR، لا سيما في التراكيز العالية، إلى جعل تطبيق قانون بير أمراً صعباً. كذلك، يلزم، نتيجة للمنابع الضعيفة، استعمال شقوق عريضة نسبياً (مما يتسبب بانزياحات ظاهرية عن قانون بير). ولهذا تستخدم عادة طرق اختبارية في التحاليل الكيفية في تحت الأحمر، مع إبقاء الشروط التجريبية ثابتة. وتستخدم عادة طريقة "خط الأساس" أو "طريقة النسبة" وهذا موضح في الشكل 14 ـ 11. تختار عادة قمة لا تقع قريباً من غيرها من قمم مادة الاختبار أو المواد

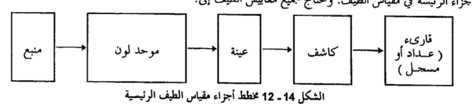


الشكل 14 ـ 11 طريقة خط الأساس للتعيين الكمي في منطقة تحت الأحمر من الطيف

الأخرى. يرسم خط مستقيم عند أساس العصابة، وتقاس P_0 وP لدى قمة الامتصاص. (يبدو المنحني هنا مقلوباً بالمقارنة مع طيف الامتصاص العادي، إذ يسجل هنا الإصدار بدلالة طول الموجة) يرسم $\log P_0/P$ بدلالة التركيز بالطريقة المعهودة. تقارن المجاهيل مع النتائج المعيارية التي أجريت بالشروط التجريبية نفسها. وتؤدي هذه التقنية إلى جعل الأخطاء النسبية أصغرية، ولكنها لا تزيل الأخطاء البسيطة الجمعية، كتلك التي تتسبب باضطراب خط الأساس.

14 ـ 7 مبادىء الأجهزة: Principles of Instrumentation

إن مقياس الطيف هو جهاز يقوم بتفريق الإشعاع المتعدد اللون إلى أطوال موجة مختلفة. ويضم الشكل 14 ـ 12 مخطط الأجزاء الرئيسة في مقياس الطيف. وتحتاج جميع مقاييس الطيف إلى:



الشكل 14 ـ 12 مخطط أجزاء مقياس الطيف الرئيسية

(1) منبع للإشعاع المستمر يشمل أطوال الموجة المعنية.

(2) موحّد اللون لانتقاء عصابة ضيقة من أطوال الموجة من طيف المنبع.

(3) كاشف أومحول لتحويل طاقة الإشعاع إلى طاقة كهربائية.

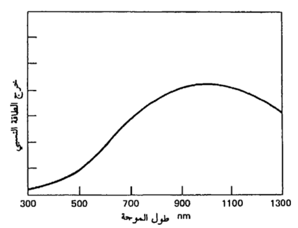
(4) أداة (device) لقراءة استجابة الكاشف. ويمكن أن تسبق العينة الموحد اللوني أو تليه. يتغير كل من هذه الأجزاء، باستثناء أداة القراءة، بحسب منطقة طول الموجة.

تعتمد أنماط أجزاء الجهاز على منطقة طول الموجة.

***المنابع:* Sources**

يجب أن يكون للمنبع خرج إشعاع قابل للكشف بسهولة وسرعة في مجال طول الموجة الذي جرى تصميم الجهاز للعمل فيه. وليس هناك أي منبع يمتلك خرجاً طيفياً ثابتاً. والمنبع الأكثر استعمالاً في منطقة المرئي هو "مصباح سلك التنغستين المتوهج" ويوضح الشكل 14 - 13 الخرج الطيفي النموذجي لمصباح تنغستين. ويبدأ مجال طول الموجة المفيد من 325 أو 350 nm حتى 3 µm، لذلك يمكن استعماله في فوق البنفسجي القريب وفي تحت الأحمر القريب أيضاً. ويمكن إزاحة طول موجة الإصدار الأعظمي إلى أطوال الموجة الأقصر بزيادة فرق الكمون المطبق على المصباح وبالتالي درجة حرارة السلك، ولكن ذلك يؤدي إلى تقصير عمره. ولهذا السبب يكون من الضروري استعمال منبع طاقة ثابت ومنتظم لتشغيل المصباح. وينطبق هذا على المنابع الأخرى من أجل المناطق الأخرى من الطيف كذلك، وتستخدم أحياناً مدخرة 6- فولط كمنبع للكمون.

المنابع:
مرئي - مصباح متوهج
UV ـ أنبوب تفريغ من H_2 أو D_2.
IR ـ أكسيد معدن ترابي نادر أو كربيد السيليكون المتوهج.



الشكل 14 - 13 شدة الإشعاع كتابع لطول الموجة لمصباح تنغستين نموذجي في 3000 K

يستخدم في منطقة فوق البنفسجي أنبوب تفريغ من الهيدروجين أو الدتريوم المنخفض الضغط. ويمكن استخدام أياً من الاثنين ابتداءً من 185 حتى 375 nm تقريباً. ولكن لمصباح الدتريوم خرجاً طيفياً، يبلغ ثلاثة أضعاف ما لمصباح الهيدروجين. وينبغي أن تمتلك منابع فوق البنفسجي نافذة من الكوارتز، لأن الزجاج يمتص الإشعاع فوق البنفسجي. ويستخدم عادة الماء في تبريدها للتخلص من الحرارة المنتشرة.

إن إشعاع تحت الأحمر هو بشكل أساسي عبارة عن حرارة، لذلك تستخدم عادة الأسلاك الساخنة أو المصابيح الضوئية أو مواد السيراميك المتوهج كمنابع في هذه المنطقة. إن قمة توزع الطاقة من منابع الجسم الأسود تكون مابين 1000 - 2000 nm (تحت الأحمر القريبة) ثم ما يلبث أن يتضاءل في IR الوسطى. وتعمل مقاييس طيف تحت الأحمر عادة

في المجال 2 إلى 15 µm، وبسبب إنخفاض شدة الإشعاع في هذه المنطقة تستعمل شقوق عريضة نسبياً لزيادة خـرج الضـوء ولكن هذا يؤدي إلى إنقاص تفريق الطول الموجي. ولذلك يفضل اسـتعمال مقيـاس تداخـل بسـبب خرجـه الزائـد (انظـر جهاز IR بتحويل فوريه فيما يلي). ومن منابع تحت الأحمر النموذجية "وهاج نرنست". وهو قضيب مؤلف من خليط من الأكاسيد الترابية النادرة. ويمتلك معامل درجة حرارة سالباً للمقاومة وهو غير ناقل في درجة حرارة الغرفة. لذلـك ينبغـي تسخينه لإثارته كي يصدر الإشعاع، ولكنه ما إن يبدأ العمل حتى يصبح ناقلاً ويعطـي إشـعاعاً أعظميـاً عنـد 1.4 µm أو 7100 سم$^{-1}$ (1500 إلى 2000 C°). ومن منابع تحت الأحمر الأخرى "الغلوبـار" "القضيـب المتوهـج"، وهـو قضيـب مـن كربيد السيليكون المصنفر مسـخن إلى حـوالي 1300 إلى 1700 م°. ويحصـل إشـعاعه الأعظمـي عنـد 1.9 µm تقريبـاً (5200 سم$^{-1}$) وينبغي تبريده بالماء وهذا المنبع أقل شدة من وهاج نرنست، ولكنه أكثر ملاءمة من أجل الأمواج الأطـول من 15 µm لأن شدته تتناقص بسرعة أقل. ليس لمنابع IR حماية ضد الجو لعدم وجود مادة مغلفة مناسبة.

وفي مطيافية التفلور (التألق)، تتناسب شدة التفلور مع شدة منبع الإشعاع (انظر قياسات التفلور) وتستخدم منابع UV مستمرة متنوعة لإثارة التفلور (انظر أدناه). وقد أصبح لاستعمال الليزر أهميته في هذا المجال، لأن لمنابع الإشعاع الوحيـدة اللون هذه شدات نسبية عالية. ولا تفيد في إثارة التفلور سوى تلك المنابع التي تتلـيزر في منطقـة فـوق البنفسـجي. فليزر النتروجين (337.1 nm)، الذي لا يشغل إلا بنمط نبضي (أكثر منه موجة مستمرة أو نمـط CW)، يفيـد في ضـخ الليـزرات الصباغية القابلة للتوليف. وتحتوي الليزرات الصباغية على محاليل مركبات عضوية تبدي تفلوراً في مناطق الـ UV أو المرئي او تحت الأحمر. ويمكن توليفها على مجال من أطوال الموجة من 20 إلى 50 nm. كذلك فإن الليزرات المولّفة مفيدة كمنابع في مطيافية الامتصاص لأنها توفر تفريقاً جيداً (تقريباً 1 nm) وخرجاً عالياً، ولكنها تـميـل لأن تكون أقل ثباتاً من المنابع المستمرة. وتتوافر الليزرات المولّفة من 265 nm إلى 800 nm. ونحتـاج للعمـل في مجـال واسع من الأطوال الموجية إلى عدة أصبغة.

الليزرات هي منابع وحيدة اللون شديدة وتنفع كمنابع تفلور.

وسوف نرى فيما يلي كيف يمكن تعديل الأجهزة لمتابعة التغيرات في شدة المنبـع مـع طـول الموجـة وكذلـك تغيـرات حساسية المكشاف مع طول الموجة

الجدول 14 - 5 مميزات الليزرات العامة

الليزر	طول الموجه nm	القوة W
بلورة ايونية		
ياقوت[a]	694.3	1 - 10 MW
Nd: YAG[a]	1064.0	25 MW (8 - 9 ns)
غاز		
He-Ne	632.8	0.001 - 0.05
He-Cd	441.6	0.05
	325.0	0.01
Ar^+	514.5	7.5
	496.6	2.5
	488.0	6.0
	476.5	2.5
	465.8	7.0

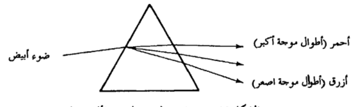
1.3	457.9	
3.0	333.6 - 363.8 (4 lines)	
1.2	752.5	Kr^+
3.5	647.1	
1.5	530.9	
0.4	482.5	
0.5	468.0	
1.8	413.1	
0.9	406.7	
2.0	337.5 - 356.4 (3 lines)	
200 kW (300 ps)	337.1	نتروجين[a]

a: *تشغل وفق النمط النبضوي والقيم المعطاة تمثل استطاعة القمة (اتساع النبضة).*

موحدات اللون: Monochromators

يتألف موحد اللون، بشكل رئيسي، من عدسات أو مرايا لتبئير (تمحرق) الإشعاع، ومن شقوق الخروج والدخول لمنع الإشعاع غير المرغوب به والمساعدة في التحكم في النقاوة الطيفية للإشعاع الصادر من موحد اللون، ومن وسط تبعثر "لفصل" الأطوال الموجية للإشعاع المتعدد الموجات الوارد من المنبع. وهناك نمطان أساسيان من الأدوات المبعثرة هما، "الموشور" و"شبكة الإنعراج". كما يمكن استخدام أنماط متعددة من المرشحات الضوئية لإنتقاء الأطوال الموجية النوعية.

1 ـ المواشير: Prisms عندما يمر الإشعاع الكهرمغنطيسي عبر موشور، ينكسر، لأن قرينة انكسار زجاج الموشور تختلف عن قرينة الهواء. تعتمد قرينة الإنكسار على طول الموجة وكذلك درجة الإنكسار. فالأطوال الموجية القصيرة أكثر انكساراً من الموجات الأطوال. ويؤدي مفعول الإنكسار إلى "تشتت" الأطوال الموجية بعضها عن بعض إلى أطوال موجية مختلفة. (الشكل 14 ـ 14). ويمكن بتدوير الموشور إمرار الأطوال الموجية المختلفة من الطيف خلال شق الخروج وعبرالعينة. ويعمل الموشور بشكل مرضٍ في منطقتي المرئي وفوق البنفسجي كما يمكن استعماله في منطقة تحت الأحمر



الشكل 14 ـ 14 تشتت الضوء المتعدد الألوان بالموشور

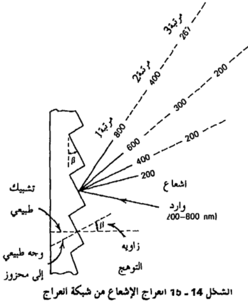
ولكن، بسبب "التشتت اللاخطي"، فإن عمله يكون أكثر كفاءة في مناطق الموجات القصيرة. يمكن استعمال المواشير والعدسات الزجاجية في منطقة المرئي من الطيف، وينبغي استعمال الكوارتز أو السيليكا المصهورة في منطقة فوق البنفسجي. كما يمكن استخدام هذه الأخيرة في منطقة المرئي.

تشتيت المواشير للضوء جيد في الأطوال الموجية القصيرة ولكنه سيء في IR.

أما في منطقة تحت الأحمر، فلا يصدر الزجاج أو السيليكا المصهورة سوى القليل من الضوء، لذلك يجب أن تكون المواشير والأقسام الضوئية الأخرى مصنوعة من هالوجنيات المعادن القلوية والقلوية الترابية، الشفافة للإشعاع تحت الأحمر.

ويستخدم كلور الصوديوم (الملح الصخري) في معظم الأجهزة ويفيد في كامل المنطقة من 2.5 إلى 15.4 µm (4000 إلى 650 سم$^{-1}$). ومن أجل الموجات الأطول يمكن استعمال KBr (10 إلى 25 µm) أو CsI (10 إلى 38 µm). ويجب الحفاظ على المواشير والعدسات (وعلى حجيرة موحّد اللون) جافة على الدوام.

2 ـ *شبكات الانعراج: Diffraction Gratings* تتألف هذه من عدد كبير من الخطوط المتوازية (حزوز) مسطّرة على سطح شديد الصقل من الالمنيوم، حوالي 15000 إلى 30000 خطاً في الإنش الواحد في مناطق المرئي وفوق البنفسجي و1500 ـ 2500 في الإنش الواحد في منطقة تحت الأحمر. تعمل الحزوز كمراكز تشتيت للأشعة الساقطة على الشبكة.



الشكل 14 ـ 15 انعراج الإشعاع من شبكة انعراج

وتكون النتيجة حدوث تشتيت متساو لجميع الأطوال الموجية بمرتبة محددة، أي "تشتيت خطي" (الشكل 14 ــ 15). تعتمد قوة الفصل على عدد الخطوط المحززة، ولكن، بشكل عام، تكون قوة فصل الشبكات أفضل منها في المواشير، ويمكن استخدامها في جميع مناطق الطيف. وهي تناسب بشكل خاص، منطقة تحت الأحمر بسبب تشتيتها المتساوي للموجات الطويلة. إن تحضير الشبكات عملية صعبة والأصلية منها غالية الثمن. ولكن يمكن تحضير العديد من نسخ لشبكات من شبكة أصلية ويتم ذلك بتغطية الشبكة بطبقة رقيقة من راتنج الإيوكسي، تقشر بعد توضعها للحصول على لنسخة المطلوبة. وتجعل عاكسة "بألمنة" السطح. إن نسخ الشبكات هذه أقل كلفة تستخدم في الأجهزة الصغيرة الرخيصة نسبياً.

> **التشتيت بالشبكات مستقل عن طول الموجة، ولكن الشدة تتغير بتغيرها.**

تتغير شدة الإشعاع الذي تعكسه الشبكة بتغير طول الموجة، حيث يعتمد طول الموجة ذات الشدة الأعظم على زاوية نعكاس الإشعاع من سطح الحز في الشبكة المضاءة. لذلك تضاء الشبكات بزوايا معينة من أجل مناطق أطوال الموجات لمعينة، فالمضاءة من أجل منطقة الأزرق لا تغني في شيء في مقياس طيف تحت الأحمر. كذلك تنتج الشبكات إشعاعاً "بمضاعفات" الإشعاع الوارد (انظر الشكل 14 ــ 15). وتسمى هذه المضاعفات "المراتب الأعلى" للإشعاع. والمرتبة الرئيسة تدعى المرتبة الأولى، وضعف طول الموجة

> **تتشتت المراتب الأعلى بشكل أفضل.**

يدعى المرتبة الثانية، وثلاثة أمثال طول الموجة المرتبة الثالثة، وهكذا. تكون مراتب الطيف الأعلى، عادة ، أكثر تشتتاً ويزداد عندها الفصل. ونظراً لنشوء المراتب الأعلى، ينبغي ترشيح الإشعاع عند أطوال الموجة الأقل من المنطقة الطيفية، وإلا ستتداخل مراتبها الأعلى مع الإشعاع المطلوب. ويمكن تحقيق ذلك بأنماط مختلفة من المرشحات الضوئية (انظر ادناه) التي لا تمرر الإشعاع إلا فوق طول موجة معين. مثلاً إذا تشتت الإشعاع الوارد من عينة مشععة (تحل محل المنبع في مطياف) في المجال 400 إلى 700 nm وقيس (بالتفلور)، فإن أي إشعاع من العينة لدى، مثلاً، 325 nm سيكون له مرتبة ثانية لدى 650 nm تتداخل مع إشعاع المرتبة الأولى عند 650 nm. ويمكن ترشيح هذا الإشعاع بوضع مرشح بين العينة المشععة والشبكة يعزل أي إشعاع ≥ 400 nm من مسار الحزمة الواردة، وعندئذٍ لن يصل الإشعاع 325 nm إلى الشبكة.

في التفلور يمكن أن يتداخل إشعاع مرتبة أعلى من طول موجة مصدرة (أولية) أقصر، مع طول موجة أولية أعلى قيد القياس. يجب ترشيح الإشعاع الأولي الأقصر قبل الوصول إلى الشبكة. (انظر 14 — 8 والمطيافيات الوحيدة الحزمة).

وتعاني الشبكات المسطّرة من مشكلة الأخيلة ghosting المرتبطة بالأخطاء الدورية للوالب محرك التسطير. لا سيما إذا استعملت الشبكات مع منابع الإشعاع العالي الشدة (مثلاً في أجهزة التفلور ـ انظر ادناه). وينخفض هذا الضوء المشتت إلى درجة كبرى باستعمال الشبكات الهولوغرافية (الكاملة الارتسام). وتصنع هذه بتعريض طبقة مقاومة للضوء، على ركازة مناسبة، إلى نمط التداخل الناجم عن حزمتي ليزر وحيدتي اللون، يتبعها إظهار تصويري للحصول على الحزوز، ثم عملية طلي لتأمين الانعكاس ويؤدي مظهر الخط الأكثر نعومة إلى انخفاض تبدد الضوء. كذلك يمكن إنتاج هذه الشبكات على سطوح منحنية واستخدامها في تجميع الضوء، مما يسمح بالاستغناء عن المرايا والعدسات التي تتسبب في خسارة الضوء. إن كلفة هذه الشبكات أعلى بشكل محسوس من الأنماط التقليدية، ولكن استعمالها ينتشر في المقاييس الطيفية المستخدمة لقياس العينات المشععة كما في التحليل بالتفلور.

3 ـ ***المرشحات الضوئية: Optical Filters*** يمكن استخدام أنماط متنوعة من المرشحات الضوئية لعزل أطوال موجة محددة من الضوء. وهناك مرشحات تمرر العصابات الضيقة ومرشحات حادة المقطع ومرشحات تداخل. ويصنع النوعان الأول والثاني عادة من الزجاج ويحتويان على (أصبغة) كيميائية تمتص كل الإشعاع باستثناء المطلوب إمراره. ويمتص النوع الثاني من المرشحات كل الأطوال الموجية حتى طول موجة معين، ويمرر الموجات الأطول من ذلك الحد.

أما مرشحات التداخل فتتألف من طبقتين من الزجاج ترسب على سطحيهما رقاقة نصف شفافة من المعدن، وتوضع بينهما طبقة من مادة شفافة كالكوارتز أو فلور الكالسيوم. ويظهر الشعاع الساقط على المرشح تداخلاً فانياً، باستثناء عصابة ضيقة من الإشعاع صمم المرشح خصيصاً لإمرارها ويتناقص عرض عصابة المرشح مع ازدياد الإشعاع المرسَل.

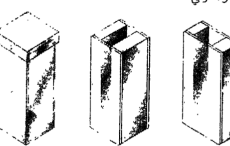
الخلايا: Cells

ينبغي أن تكون الخلية الحاملة للعينة، (عادة محلول) شفافة في منطقة طول الموجة المقيسة. والمواد الموصوفة سابقاً من أجل الأجزاء الضوئية تستخدم في صنع خلايا الأجهزة المصممة لمختلف مناطق الطيف.

الخلايا:
UV ـ كوارتز.
مرئي ـ زجاج كوارتز.
IR ـ بلورات من ملح.

فالخلايا المصممة للاستعمال في مطيافيات المرئي وفوق البنفسجي هي عبارة عن حُقّ ثخانته 1سم (المسافة الداخلية بين السطوح المتوازية). وهذه موضحة في الشكل 14 — 16. وفي أجهزة تحت الأحمر هناك أنماط متنوعة من الخلايا. وأكثرها شيوعاً الخلية ذات النافذتين من كلور الصوديوم. وتتوافر لهذه الأغراض الخلايا

الثابتة الثخانة وهي النوع الأكثر استعمالاً. وبالطبع ينبغي أن لا تتأثر الخلية بالمذيب، لذا يحافظ على خلايا كلور الصوديوم بمعزل عن الرطوبة (تحفظ في مجفف) ولا يستعمل معها المذيبات الرطبة. وهي تحتاج إلى صقل دوري لإزالة الضبابية" الناجمة عن التلوث بالرطوبة. وتستخدم عادة نوافذ كلور الفضة في العينات الرطبة أو المحاليل المائية. وهذه الخلايا طرية وتكمد بتعرضها للضوء المرئي.



الشكل 14 - 16 بعض خلايا المرئي وفوق البنفسجي النموذجية

ويضم الجدول 14- 6 خصائص العديد من المواد المصدرة للضوء في تحت الأحمر. إن تحضير المسارات القصيرة اللازمة في مطيافية تحت الأحمر عملية شاقة، لا سيما عندما تحتاج إلى إعادة صقل النوافذ، لذلك فالتحليل في تحت الأحمر ليس بالدقة المطلوبة. ويساعد في تحسين الدقة استخدام مرجع داخلي. ويمكن قياس طول مسار الخلية الفارغة من نمط أهداب التداخل وكذلك توجد أنواع من الخلايا المتغيرة الثخانة بدءاً من 0.002 مم وحتى 3 مم.

عندما توجد العينة على شكل سائل نقي، يجري قياسها عادة دون تمديد "صرفاً". في منطقة تحت الأحمر، وهذا ما يجري بالفعل عندما يكون الكيميائي العضوي بصدد الكشف عن هوية مركب جديد مجهول أو التأكد من بنيته. وينبغي لهذه الغاية أن يكون طول الخلية قصيراً كي يبقى الامتصاص ضمن المجال المثالي العملي، عادة يكون طول الخلية بين 0.01 إلى 0.05 مم. ولدى تحضير محلول العينة، يقاس عادة تركيز عال إلى حد ما، وذلك لعدم وجود مذيب شفاف تماماً في منطقة تحت الأحمر، ويؤدي هذا التدبير إلى إبقاء امتصاص المذيب أصغرياً، وهنا أيضاً تبقى الحاجة قائمة لاستخدام خلايا قصيرة عادة 0.1 مم أو أقل.

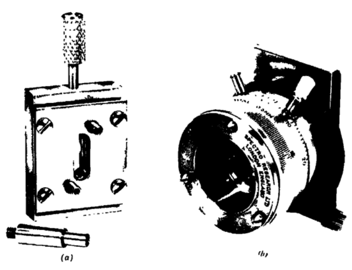
الجدول 14 - 6 خصائص مواد تحت الأحمر

المادة	المجال المفيد cm^{-1}	الخصائص العامة
NaCl	40,000 - 625	ماص للرطوبة، ذواب في الماء، منخفض التكلفة.
KCl	40,000 - 500	ماص للرطوبة، ذواب في الماء.
KBr	40,000 - 400	ماص للرطوبة، أعلى تكلفة بعض الشيء من NaCl وأكثر جذباً للرطوبة.
CsBr	40,000 - 250	ماص للرطوبة، ذواب في الماء.
CsI	40,000 - 200	شديد امتصاص الرطوبة، ذواب في الماء، يصلح للدراسة في منطقة الأعداد الموجية الأدنى.
LiF	38,333 - 1425	ذواب بعض الشيء في الماء، يصلح كمادة UV.
CaF_2	77,000 - 1110	غير ذواب في الماء، يقاوم أغلب الحموض والأسس.
BaF_2	67,000 - 870	غير ذواب في الماء، هش، ذواب في الحموض وNH_4Cl.
AgCl	10,000 - 400	غير ذواب في الماء، مخرش للمعادن يكمد لدى التعرض لأطوال الموجة القصيرة والمرئي،

		يحفظ في الظلام.
AgBr	22,000 - 333	غير ذواب في الماء، مخرش للمعادن يكمـد لـدى التعرض لأطوال الموجة القصيرة والمرئي، يحفظ في الظلام.
KRS-5	16,600 - 285	غير ذواب في الماء، شديد السمية، ذواب في الأسس، طري، صالح للعمل في ATR.
ZnS	50,000 - 760	غير ذواب في الماء والحموض والأسس العادية، هش.
ZnSe	20,000 - 500	غير ذواب في الماء والحموض والأسس العادية، هش.
Ge	5000 - 560	هش، قرينة انكسار عالية.
Si	83,333 - 1430 400 - 30	غير ذواب في معظم الحموض والأسس.
كوارتز UV	56,800 - 3700	لا يتأثر بالماء وبمعظم المذيبات.
كوارتز IR	40,000 - 3000	لا يتأثر بالماء وبمعظم المذيبات.
بولي ايتلين	625 - 10	مادة رخيصة للعمل في IR البعيدة.

وتكون المواد الصلبة في كثير من الأحيان صعبة الإنحلال في المذيبات المتوافرة حتى تعطي تركيزاً يكفي لإجراء القيـاس في منطقة تحت الأحمر. لذلك يلجأ لاستعمال المسحوق ليقاس كمعلق أو كملاط ثخين في سائل لزج له قرينة انكسار من المرتبة نفسها لإنقاص تبعثر الضوء. تطحن العينة في السائل، الذي يكون عادة "النيوجـل" وهـو عبـارة عـن زيـت معدنـي (انظر الشكل 14 ـ 4). وتفيد شحوم الكلوروفلوروكربون في أي من الحالات التي يقـوم فيهـا النوجـول بحجـب أي مـن عصابات C–H. إن هذه التقنية مفيدة في التحاليل الكيفيـة ولكنهـا غـير ملائمـة في التحـاليل الكميـة. كمـا يمكـن سـحق العينات مع KBr (الشفاف في منطقة تحت الأحمر) ثم تضغط على شكل قرص صغير للاستعمال في القياس.

يمكن تحليل الغازات بمطيافية تحت الأحمر، ويستخدم لهذا الغرض خلية طويلة المسار، حوالي 10 سم، علماً بأنـه جـرى استعمال خلايا ذات طول يصل إلى 20 م ويزيد في تطبيقات خاصة. يبـين الشـكل 14 ــ 17 بعـض خلايـا تحـت الأحمـر النموذجية.



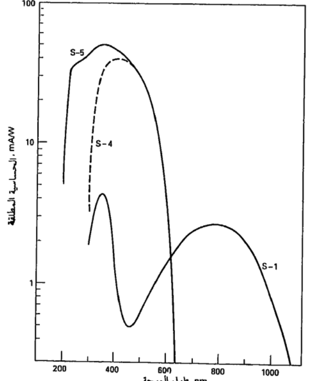
الشكل 14 - 17 خلايا تحت أحمر نموذجية (آ) خلايا ثابتة الطول (ب) خلايا ذات طول متغيّر

تتغير الكواشف أيضاً، بتغير منطقة تحت الأحمر المقيسة. ويستخدم عادة أنبوب ضوئي يتألف من كاثود وأنود (أو خلية ضوئية) في منطقة المرئي وفوق البنفسجي. فعندما يدخل الفوتون نافذة الأنبوب ليصدم الكاثود، يصدر الكترون ويجذب إلى الأنود، مؤدياً إلى مرور تيار يضخم ويقاس وتعتمد استجابة المادة المصدرة للضوء على طول الموجة، ولذلك تتوافر أنابيب مختلفة من أجل مناطق الطيف المختلفة. فمثلاً يستخدم إحداهما للجزء الأزرق وفوق البنفسجي، وأنبوب آخر للجزء الأحمر من الطيف.

> الكواشف في:
> UV ـ الأنبوب الضوئي، أنبوب PM، شبكة ديود
> Vis ـ أنبوب ضوئي، أنبوب PM، شبكة ديود.
> IR ـ مزدوجة حرارية وقياس شعاع ـ ثرموستر.

وأنبوب "المضاعف الضوئي" أكثر حساسية من الأنبوب الضوئي في منطقتي المرئي وفوق البنفسجي. وهو بشكل أساسي عبارة عن أنابيب ضوئية عدة متتالية في غلاف واحد. ويتألف من سلسلة من الالكترودات (دينودات)، كل منها في كمون أكثر إيجابية (50 إلى 90 V) من سابقه. عندما يتسبب فوتون بإصدار الكترون أولي من الكاثود المصدر للضوء، يتسرع نحو الالكترود المصدر للضوء التالي حيث يحرر العديد من الالكترونات الثانوية وتتسرع هذه بدورها إلى الالكترود التالي حيث يحرر كل الكترون ثانوي مزيداً من الالكترونات، وهكذا وصولاً إلى عشر مراحل من التضخيم على الأقل. تجمّع الالكترونات في النهاية عند الأنود. ويمكن لخرج أنبوب المضاعف الضوئي بدوره أن يضخم الكترونياً.

وهنا أيضاً، يكون لأنابيب المضاعفات الضوئية المختلفة مميزات استجابة مختلفة حسب طول الموجة. ويوضح الشكل 14 ـ 18 مميزات الاستجابة لبعض أنابيب المضاعفات الضوئية النموذجية ذات الكاثودات بسطوح مصدرة للضوء مختلفة.



الشكل 14 ـ 18 بعض الاستجابات الطيفية الضوئية 7102 RCA = S -1, IP21 RCA = S - 4,1P28 RCA = S -5

ويعد الأنبوب IP28 (سطح S - 5) أكثرها شيوعاً لأن بالإمكان استعماله في كل من فوق البنفسجي والمرئي (أي في مقياس الطيف المرئي ـ فوق البنفسجي) ويحتاج منطقة تحت الأحمر إلى سطح S-1 A. وبسبب الحساسية الكبيرة لأنابيب المضاعفات الضوئية، فإنها تحتاج إلى شدة إشعاع أقل وشق أضيق من أجل تحقيق تفريق أفضل لأطوال الموجة.

كذلك طورت أنابيب مضاعفة ضوئية تقتصر استجابتها على منطقة فوق البنفسجي (160 إلى 320 nm) وهي ما يسمى "المضاعفات الضوئية الكفيفة شمسياً" solar - blind photomultipliers. وهي تساعد في إنقاص تأثيرات الضوء المتناثر من الإشعاع المرئي وتصلح كمكشاف UV في الحمل اللاتشتتية.

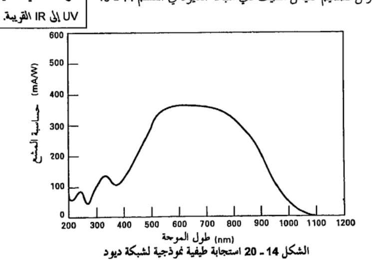
تستخدم كواشف شبكة الديود في مقاييس الطيف التي تسجل الطيف كاملاً بشكل آني (انظر 14 ــ 9). وتتألف شبكة الديود من سلسلة من مئات من ديودات السيليكون الضوئية الموضوعة جنباً إلى جنب على بلورة سيليكون أو على رقاقة (Chip). ويلحق بكل منها مكثفة تخزين تجمع وتكامل التيار الضوئي المتولد عندما تصدم الفوتونات الديود الضوئي. وتتم قراءتها بالتفريغ الدوري، ولا يلزم أكثر من 5 إلى 100 ميلي ثانية لقراءة كامل الشبكة. فإذا سقط الإشعاع، المبدد إلى أطواله الموجية المختلفة، على سطح شبكة الديود يحصل عندئذ على طيف مسجل. ويظهر الشكل 14 ــ 19 صورة



الشكل 14 ـ 19 صورة لشبكة ديود ذات 1024 عنصرا

لشبكة ديود مؤلف من 1024 عنصراً يدور في حيز لا يزيد عن بضعة سنتيمترات. وتماثل استجابة شبكة ديود السيلكون الطيفية تلك التي للسيليكون، نحو 180 إلى 1100 nm، أي في فوق البنفسجي وتحت الأحمر القريب. انظر الشكل 14 ـ 20. وهو مجال أكثر اتساعاً منه في أنابيب التضاعف الضوئية، وكذلك فإن الكفاءة الكمومية أعلى. وسندرس تصميم مقياس الطيف ذي شبكة الديود في القسم 14 ـ 9.

> تستطيع صفوف الديود تسجيل كل الطيف في آن واحد من الـ UV إلى IR القريبة.



الشكل 14 ـ 20 استجابة طيفية نموذجية لشبكة ديود

تدعى مقاييس الطيف التي تستخدم الأنابيب الضوئية أو أنابيب التضاعف الضوئي (أو شبكات الديود) عادة المطيافات، والقياس المقابل يدعى المطيافية. وبكلام أدق تعرف "مجلة الكيمياء التحليلية" المطياف بأنه مقياس طيف يقيس "نسبة" القوة الإشعاعية لحزمتين، أي P/P_0، بالتالي يستطيع تسجيل الامتصاص. ويمكن قياس الحزمتين آنياً أو بشكل منفصل، كما في أجهزة الحزمة المضاعفة والحزمة المفردة - أنظر أدناه، وعملياً تستخدم أجهزة الأنابيب الضوئية وأنابيب التضاعف الضوئي، تقريباً، دائماً بهذا الشكل. والاستثناء هو عندما تستبدل عينة مشعة بالمنبع المشع، إذ يكون المطلوب قياس طيف وشدة العينة، كما في مطيافية التفلور - أنظر أدناه. وإذا تم استبدال مرشح ضوئي بالموشور أو شبكة الإنعراج في مطياف، وكان المرشح يمرر حزمة ضيقة من أطوال الموجة، فإن الجهاز يسمى عندئذٍ مقياساً ضوئياً (Photometer).

المطياف هو مقياس طيف مضاعف الحزمة يقيس الامتصاص مباشرة.

وكما هو الحال في المنابع، فإن الكاشف المستخدم في مناطق المرئي وفوق البنفسجي ليس صالحاً لمنطقة تحت الأحمر. ولكن الإشعاع تحت الأحمر يمتلك خاصية حرارية، لذا يمكن استعمال الكواشف الحرارية التي تحول الحرارة إلى إشارة كهربائية وتستخدم المزدوجات الحرارية ومقاييس الإشعاع ككواشف. وتتألف المزدوجة الحرارية من سلكي معدنين متغايرين متصلين في نقطتين. فعندما ينشأ فرق في درجة الحرارة بين هاتين النقطتين، ينشأ عنه فرق كمون يمكن قياسه، وتوضع إحدى الوصلات في مسار الضوء الآتي من الموحد اللوني. أما مقياس الإشعاع والثرموستر فهي مواد تعتمد مقاومتها على درجة الحرارة وتقاس مقاومتها بواسطة جسر واطسطن. وتمتاز هذه على المزدوجة الحرارية بأنها أسرع استجابة (4 ميلي ثا، بالمقارنة مع 60 ميلي ثانية)، وهكذا يمكن تحقيق تفريق أفضل وسرعة مسح أكبر. إن استجابة الكواشف الحرارية مستقلة، بشكل أساسي، عن طول الموجة المقيس.

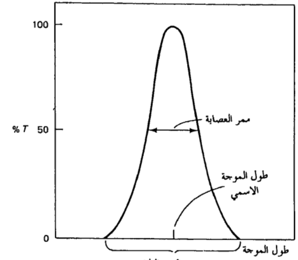
عرض الشق: Slit Width

ذكرنا سابقاً أن من المستحيل الحصول على أطوال موجية نقية طيفياً من موحد اللون. والذي يحصل عليه بالفعل هو حزمة من أطوال الموجة تخرج من موحد اللون يعتمد عرضها على كل من تشتيت الشبكة أو الموشور وعلى عرض شق الخروج. وتعتمد قوة تشتيت الموشور على طول الموجة وعلى المادة التي صنع منها وعلى تصميمه الهندسي بينما تعتمد قوة الشبكة على عدد الحزوز في الإنش كذلك يزداد التشتيت مع ازدياد نسبة المسافة إلى الشق.

الإشعاع الممرر عبر الشق ليس وحيد اللون.

وبعد تشتيت الإشعاع، يقع قسم منه على شق الخروج، إذ يحدد عرض هذا الشق مقدار عرض حزمة الأطوال الموجية المغادرة له، ويصور الشكل 14 - 21 توزع أطوال الموجات المغادرة للشق. إن طول الموجة الاعتباري nominal هو ذلك المحدد على الجهاز ويساوي طول الموجة ذات الشدة الأعظم التي يمررها الشق. وتتناقص شدة الإشعاع عند أطوال الموجات الواقعة على جانبي هذه الموجة، ويدعى عرض عصابة أطوال الموجة المارة عند نصف شدة طول الموجة الاعتباري "عرض العصابة الطيفي" أو "معبر العصابة" bandpass. ونظرياً يساوي "عرض الشق الطيفي" ضعف عرض العصابة الطيفي (نظرياً الشكل 14 - 21 مثلث متساوي الساقين)، وهو قياس لتوزع طول الموجة الكلّي الذي يمرره الشق، والذي يمكن أن يتغير من بضع ميكرونات إلى واحد ميللمتر أو أكثر (عرض الشق الطيفي هو حزمة الإشعاع الممرر من قبل شق آلي ويقاس بواحدات أطوال الموجة). ويتضمن الأطوال الموجية لعرض العصابة الطيفي، نظرياً، مقدار خمس وسبعين بالمائة من شدة الإشعاع.

فإذا كانت شدة المنبع وحساسية الكاشف كافيتين، فيمكن تحسين النقاوة الطيفية (يتناقص معبر العصابة) بإنقاص عرض الشق. وقد لا يكون التناقص خطياً، وهناك حد لا يمكن تجاوزه ناجم عن الزيغ في الأجزاء الضوئية وعن تأثيرات



الشكل 14 ـ 21 توزع الأطوال الموجية المغادرة لشق موحد اللون

الانعراج الناجمة عن الشق عند العروض المتدنية. ويزيد الانعراج بشكل فعال من عرض الشق الطيفي، وعملياً يتم الوصول إلى حساسية الجهاز الحدية قبل تنامي تأثيرات الانعراج.

يكون عرض العصابة أو عرض الشق الطيفي ثابتاً عملياً في حالة مشتّت ذي شبكة انعراج من أجل جميع الأطوال الموجية ذات المرتبة الطيفية المعينة في وضع ثابت لعرض الشق. ولكن الأمر ليس كذلك في حالة الموشور، بسبب تغير التشتت بتغير طول الموجة. ويكون عرض العصابة أصغر في الأطوال الموجية القصيرة وأكبر في الأطوال الموجية الأطول.

يتغير عرض العصابة مع طول الموجة، في حالة الموشور ولكنه ثابت في حالة الشبكة.

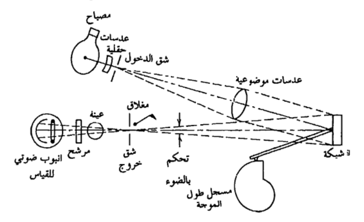
14 ـ 8 أنواع الأجهزة: Types of Instruments

بالرغم من أن لجميع أجهزة القياس الطيفي التصميم الأساسي المبين في الشكل 14 ـ 12، فقد توجد تغييرات بحسب الصانع، ومناطق أطوال الموجة التي صمم الجهاز من أجلها، والتفريق المطلوب وغيره. والدخول في تفصيلات ذلك يقع خارج مجال النقاش هنا، وسنكتفي بعرض بضعة من أنماط التصاميم العامة والتشغيل العام لمقياس الطيف.

مقاييس الطيف الأحادية الحزمة: Single - Beam Spectrometers

تعد هذه من أكثر أنواع مقاييس الطيف التعليمية شيوعاً، لأنها أقل كلفة من الأجهزة الأكثر تطوراً، كما يمكن الحصول منها على نتائج ممتازة ويظهر الشكل 14 ـ 22 مخططاً لمطياف بوش ولامب (سبكترونيك 20) الشهير (جهاز بأنبوب ضوئي). ويتألف من منبع ضوء مرئي من مصباح التنغستين وشبكة انعراج منسوخة رخيصة ذات 600 حزاً في الميللمتر لتشتيت الإشعاع، في مجال أطوال الموجة بين 330 إلى 950 nm. ويسمح شق الخروج بمرور عصابة إشعاع بعرض 20 nm. فإذا وضع طول الموجة عند 380 nm مثلاً، يمر الإشعاع بين 470 إلى 490 nm خلال شق الخروج. وبتدوير مفتاح طول الموجة، تدور الشبكة لتغيير عصابة الـ 20 nm من أطوال الموجة المارة خلال شق الخروج (لا يرى في الشكل

سوى مرور عصابة 20 nm واحدة بعد الانعكاس من الشبكة). ويزيل المرشح انعراج المرتبة الثانية والمراتب الأعلى التي



الشكل 14 ـ 22 المخطط الضوئي لمطياف بوش ولامب سبكترونيك 20 (منظر علوي).

يمكن أن تمر خلال الشق (الضوء المشتت). يعتمد اختيار المرشح على نوع الإشعاع المطلوب إيقافه. تستخدم في معظم التطبيقات مرشح من النمط القاطع، الذي يمرر الإشعاع الأدنى من طول الموجة الذي سيجري عنده القياس، ويوقف الأطوال الموجية الأعلى حيث يمكن أن تظهر المراتب الأخرى. وقد تكون المرشحات ذات المجال الأضيق مفضلة في بعض التطبيقات، مثلاً مرشح أحمر لإزالة كل الضوء غير الأحمر بحيث لا يرى الكاشف إلا ضوءاً أحمر (انظر أدناه).

> مراتب الإشعاع الأعلى القادمة من الشبكة يجب ترشيحها.

يسقط الإشعاع الذي لم يمتص من قبل العينة على الكاشف حيث تحول الشدة إلى إشارة كهربائية تضخم وتقرأ على مقياس. ولأنبوب القياس الضوئي، من أجل منطقة المرئي، استجابة أعظمية عند 400 nm، و5% فقط من هذه الاستجابة عند 625 nm. يفضل إجراء القياسات فوق 625 nm باستعمال أنبوب ضوئي حساس للأحمر (RCA 6953) مع مرشح أحمر لإزالة انعراج المرتبة الثانية من الشبكة (يمرر الإشعاع الأحمر المطلوب دون المراتب الأعلى غير المطلوبة).

لقد بينا أن شدة المنبع الطيفية واستجابة الكاشف الطيفية تعتمدان على طول الموجة. لذلك لا بد من استعمال بعض الوسائل لتعديل الخرج الالكتروني للكاشف إلى المقدار نفسه في جميع الأطوال الموجية. ويمكن تحقيق ذلك بإحدى طريقتين: بتعديل عرض الشق للسماح بزيادة أو إنقاص مقدار الضوء الساقط على الكاشف، أو بتعديل مقدار الربح على الكاشف (مقدار تضخيم الإشارة).

يزود جهاز الحزمة المنفردة بمغلاق يمكن وضعه أمام الكاشف بحيث لا يصل أي ضوء إليه. وهذا هو المزلاج في السبكترونيك 20، وهو يسقط في مكانه في كل آن لا توجد فيه خلية قياس في الجهاز. وعندما يكون المزلاج في وضعه، يستخدم زر تعديل "التيار العاتم" لوضع قراءة الجهاز على النسبة المئوية صفر للإصدار (امتصاص لا نهائي) و"التيار العاتم" هو تيار صغير يمكن أن يمر في غياب الضوء، نتيجة للإصدار الحراري من كاثود الأنبوب الضوئي. ويتم في العملية السابقة وضع التيار العاتم على القراءة صفر بوساطة تغيير كمون الأنبوب بشكل فعال.توضع الآن الخلية المملوءة بالمذيب في ممر الحزمة ويفتح المغلاق. وبوساطة زر التحكم في عرض الشق يعدل مقدار الإشعاع المار أو بوساطة زر "الحساسية" (زر التحكم في الربح)، يعدل خرج الكاشف بحيث تعطي قراءة الجهاز إصدار 100% (امتصاص صفر). وتعاد عادة عملية

تعديل التيار العاتم والإصدار 100% للتـأكد مـن أن تعديـل أحدهمـا لم يغير الآخـر. يصبح الآن سلم الجهاز مدرجاً وجاهزاً لقراءة امتصاص العينات المجهولة. يجب إعـادة العملية السابقة عند كل طول موجة.

يمر بعض التيار في الكاشف، حتى في حال عدم سقوط الإشـعاع عليه ويسمى هذا "التيار العاتم".

وفي كل مرة تقاس فيها سلسلة من العينات، ينبغي قياس امتصاص الشاهد، الذي يحتـوي علـى كـل مـا تحتويـه العينـة باستثناء المركب المجهول، إزاء المذيب النقي، وإذا كان امتصـاص الشـاهد محسوسـاً (≥ 0.01 A مـع السبكترونيك 20)، فينبغي طرحه من جميع القراءات الـتي تعطيهـا العينـات. وإذا كـان الشـاهد عديـم اللـون (أي أن امتصاصـه ضئيـلاً) فإنـه يستخدم عادة بديلاً عن المذيب في تعيـير الجهـاز للقـراءة إصـدار 100%. عندئـذٍ يجـري تصحيـح امتصـاص الشـاهد آليـاً (بالطرح). ولا تستخدم هذه الطريقة إلا إذا كانت قراءة الشاهد صغيرة وجرى التأكد من أنها ثابتة. وعادة تكـون قـراءة الشاهد متغيرة وتحتاج إلى ربح كبير على الكاشـف، مؤدية إلى ازديـاد مسـتوى الضجيـج. ومـن مزايـا "تصفـير" الجهـاز باستعمال الشاهد، التخلص مـن إحـدى القـراءات الـتي هـي دائمـاً عرضـة للخطـأ. وإذا اسـتخدمت هـذه التقنيـة فمـن المستحسن إعادة تحري الصفر في جميع محاليل الشاهد للتأكد من أن الشاهد ثابت.

مقاييس الطيف المضاعفة الحزمة: Double - Beam Spectrometer

تعد هذه عملياً من الأجهزة المعقدة ولكنها تمتلك عدداً من المزايا. وتستخدم بشكل واسع كأجهزة تسـجيل للطيـف، أي أنها تغير آلياً طول الموجة وتسجل الامتصاص كتابع لطول الموجة. ويمتلـك الجهـاز مسـارين للضـوء، أحدهمـا للعينـة والأخر للشاهد أو المرجع. وفي الحالة النموذجيـة، تـقوم الحزمة الآتـية من الـمنبع بالسقوط على مرآة مهتزة أو دوارة تمرر الحزمة بالتناوب عبر خليـة المرجـع وخليـة العينـة، ثـم مـن كـل منهمـا إلى الكاشـف. وبالنتيجة يرى الكاشف بالتناوب حزمة كل من المرجع والعينة ويكون خرج الكاشف متناسباً مع نسبة شدتي الحزمتين (P/P_0).

تقـوم أجهـزة مقيـاس الطيـف المضاعفة الحزمة بمسح آلي لطول الموجة مع تسجيل للطيف.

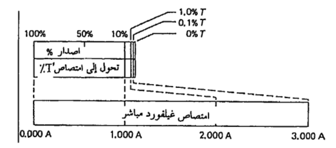
ويكون الخرج الحاصل عبارة عن إشارة متناوبة يسـاوي تواترهـا اهـتزاز المـرآة أو دورانهـا. ويسـتخدم مضـاعف AC لتضخيم هذه الإشارة دون تسجيل إشارات DC المتبددة. يغير طول الموجة بمحرك يقـوم بسـوق عنصـر التشـتيت بسـرعة ثابتة، ويجري تعديل الشق آلياً بشكل مستمر بمحرك "سيرفو" للحفاظ على الطاقة من حزمة المرجع عنـد قيمـة ثابتـة، أي أنها تتعدل آلياً إلى قيمة الإصدار 100% عبر خلية المرجع (التي تحتوي عادة الشاهد أو المذيب).

وما قدمناه هنا ليس إلا عرضاً مبسطاً للجهاز ذي الحزمة المضاعفة. وهناك تعديلات على التصميم والتشـغيل، ولكنـه يوضح استخدام هذا النوع من الأجهزة، ذات الفائدة الكبيرة في الأعمال الكيفية التي تحتاج إلى كامل الطيف، حيث تقوم بالتعويض آلياً عن امتصاص الشاهد وكذلك عن تغير شدة المنبع.

المطياف ذو مجال الامتصاص العالي: High - Absorbance - Range Spectrophotometers

سوف نجـد، لـدى نقـاش الأخطـاء في القياسـات الطيفيـة أن قـراءات الامتصـاص، في القياسـات ذات الدقـة العاليـة، باستخدام المطياف التقليدي، ينبغي أن تقع بين 0.1 إلى 1 أو 1.5 من واحـدات الامتصـاص. وهنـاك أجهـزة مطيافيـة مـن أرقى الأنـواع تستخدم آليـات التغذيـة الراجعـة feedback والكترونيـات للاسـتقرار تسـمح بقـراءة الامتصـاص حتـى 3 واحدات. مثلاً تقوم دارة تغذية راجعة للمضاعف الضوئي الآلي بتعديـل الكمـون المطبـق علـى داينـودات (الكـترودات) أنبوب المضاعف الضوئي (PM) بعلاقة عكسية مع مقدار الضوء الساقط على الكاثود. وهكذا تتناقص حساسية أنبوب الـ

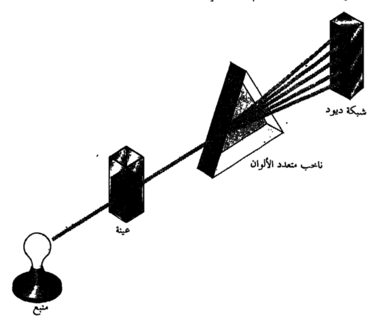
PM عند مستويات الضوء العالية، بينما تزداد في مستويات الضوء المنخفضة. وينجم عن ذلك مرور تيار ثابت في الأنبوب. يسمح ترتيب التغذية الراجعة هذا بتشغيل الأنبوب الضوئي لدى تيار خرج منخفض للأنود مهما كان مقدار الضوء الساقط على الكاثود الضوئي. والكمون اللازم للحفاظ على ثبات تيار الأنود هذا هو مصدر إشارة الخرج. وبالنتيجة يتم توسيع طرف سلم الامتصاص الأعلى ليتجاوز سلم قراءات الأجهزة التقليدية. ويوضح الشكل 14 ـ 23 هذا التوسع. إن المصدر الرئيسي لأخطاء القياسات الطيفية يأتي من قراءات السلم المضغوط من أجل امتصاص أعلى من القيمة 1، ولكن هذا الجزء من السلم موسّع في هذا النوع من الأجهزة.



الشكل 14 ـ 23 توضيح للتوسع في الطرف الأعلى لسلم الامتصاص في مطياف غليفورد

14 ـ 9 مقاييس الطيف ذات شبكة الديود: Diode Array Spectrometers

ذكرنا، في معرض نقاشنا للكواشف، استخدام كواشف شبكة الديود الضوئي لتسجيل كامل الطيف خلال بضعة أجزاء من الثانية. يبين الشكل 14 ــ 24 التصميم الأساسي لمقياس طيف مكشافه من شبكة ديود. ولا حاجة هنا



الشكل 14 ـ 24 مخطط ترسيمي لمقياس طيف ذي شبكة ديود

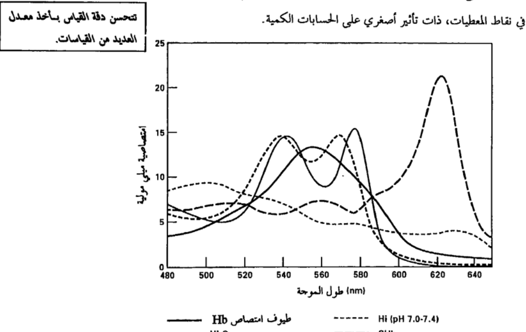
لاستخدام شق خروج لعزل طول موجة معين، بل يسمح للضوء المشتت بالسقوط على كاشف شبكة الديود. ويقوم كل ديود، عملياً، بدور شق خروج لموحد لوني. ويتحدد التفريق بحجم عنصر الديود، ولكن، بشكل عام، يكون التفريق الفراغي ضعف ما يعطيه عنصر منفرد.

لا يوجد شق خروج في مقاييس الطيف ذات شبكة الديود، وتسجل كل الأطوال الموجية المشتتة التي تسقط على الشبكة.

إن مقاييس الطيف الديودية ذات فائدة كبيرة في تحليل مزائج المركبات الماصة ذات الطيوف المتداخلة. ويقتصر أسلوب الحساب التقليدي باستخدام المعادلات الآنية على مركبين أو ثلاثة (بقياس الامتصاص عند طولي موجة أو ثلاثة أطوال موجية) حيث تكون الطيوف مختلفة بشكل بيّن. ويمكن، مع مقياس الطيف ذي شبكة ديود، قياس الامتصاص في العديد من النقاط، باستخدام المعطيات على جوانب عصابات الامتصاص بالإضافة إلى قمة الامتصاص وتؤدي طريقة "المبالغة في التعيين" overdetermination هذه التي يحصل فيها على نقاط قياس أكثر عدداً من المركبات المجهولة، إلى تحسين وثوقية القياسات الكمية، مما يسمح بتعيين ستة مركبات إضافية، أو تعيين المزائج البسيطة من المركبات ذات الطيوف المتشابهة. ويعرض الشكل 14ــ25 مثالاً عن تحليل المركبات المتعددة في حالة القياس الآني لخمسة مركبات من الهيموغلوبين. وقد حُلّلت الطيوف الخمسة كمياً بالمقارنة مع طيوف معيارية لكل من هذه المركبات مخزونة في ذاكرة الحاسوب.

إن مقدرة مقاييس الطيف ذات شبكة الديود في الحصول على المعطيات بسرعة تسمح أيضاً باستخدام الإحصاء في القياس لتحسين المعطيات الكمية، فمثلاً يمكن إجراء عشرة قياسات لدى كل نقطة خلال ثانية واحدة، يحسب منها الانحراف المعياري لكل نقطة. ثم يقوم حاسوب الجهاز بعدئذٍ بوزن نقاط المعطيات بالتطبيق fitting بطريقة أصغر المربعات، بالاعتماد على دقتها precisions. تؤدي طريقة "الأرجحية الأعظم" maximum likelihood هذه إلى جعل النقاط السيئة في نقاط المعطيات، ذات تأثير أصغري على الحسابات الكمية.

تتحسن دقة القياس بأخذ معدل العديد من القياسات.



ملاحظة: Hb – هيموغلوبين، HbO_2 – أوكسي هيموغلوبين، HbCO – كاربوكسي هيمو غلوبين، Hi – ميث هيموغلوبين، SHb –سلفهيموغلوبين

الشكل 14 ـ 25 معاملات الامتصاص الميلي مولية مقدرة بـ ميلي مول$^{-1}$ ل سم$^{-1}$

ومن السمات المفيدة الأخرى لمقاييس طيف شبكة الديود القدرة على إجراء القياسات الحركية. إذ يمكن الحصول على طيف كامل بسرعة، كما يمكن التوصل إلى عدة طيوف بسهولة مما يوفر المعطيات الحركية. ويعد هذا مهماً بشكل خاص عندما تكون المعلومات الطيفية ذات شأن في تفسير النتائج. ومثل هذه القياسات شبه مستحيلة في الأجهزة الماسحة لطول الموجة.

14 ـ 10 مقاييس طيف تحت الأحمر ذات تحويل فورية:

Fourier Transform Infrared Spectrometers

تعرف مقاييس طيف تحت الأحمر التقليدية "بالأجهزة التشتتية". ومع ظهور الحاسوب والأجهزة المعتمدة على [المعالج الميكروي] [Microprocessor] فقد حلت محلها مقاييس طيف تحت الأحمر تحويل فورية (FTIR) التي تمتلك عدة مزايا. ويستخدم جهاز FTIR، عوضاً عن موحد اللون الشبكي الانعراجي، مقياس تداخل للحصول على الطيف.

حلت مقاييس طيف FTIR محل مقاييس طيف IR التشتتية.

يوضح الشكل 14 ـ 26 أساس الجهاز ذي مقياس التداخل. يقسم الإشعاع من منبع IR تقليدي إلى قسمين يسيران على مسارين بواسطة قاسم حزمة، يذهب أحد المسارين إلى مرآة ثابتة الموضع، ويذهب الآخر إلى مرآة متحركة. وعندما تنعكس الحزمتان، تنزاح إحداهما بعض الشيء (فرق طور) عن الأخرى إذ تنتقل مسافة أقصر (أو أطول) بسبب المرآة المتحركة، ثم تتحد الحزمتان لإعطاء نمط تداخل (لجميع أطوال الموجة في الحزمة) قبل المرور خلال العينة. وترى العينة جميع الأطوال الموجية آنياً، ويتغير نموذج التداخل بتغير الزمن مع قيام المرآة بالمسح بشكل مستمر بسرعة خطية. وتكون نتيجة امتصاص العينة بالإشعاع طيفاً في منطقة الزمن timedomain، يدعى "مخطط التداخل"، أي شدة الامتصاص كتابع لفرق المسار الضوئي بين الحزمتين. ثم يحول هذا، بواسطة الحاسب، إلى تواتر بعملية رياضية تعرف باسم "تحويل فورية" (من هنا جاءت تسمية مقياس طيف تحت الأحمر بتحويل فورية). وينشأ عن ذلك الطيف تحت الأحمر بمظهره التقليدي.

مخطط التداخل هو طيف في منطقة الزمن يبدله تحويل فورية إلى طيف بالتواتر.

الشكل 14 ـ 26 مخطط ترسيمي لمقياس تداخل من أجل مطيافية FTIR

وتكمن ميزات جهاز مقياس التداخل بوجود دخل أكبر (مزية جاكينو) لأن كل الإشعاع يمر. وهذا يعني أن العينة ترى جميع الأطوال الموجية في جميع الأوقات، بدلاً من رؤيتها لجزء صغير كل حين. ويؤدي هذا إلى زيادة نسبة الإشارة إلى الضجيج. زد على ذلك "مزية فيلغيت" وهي مزية متعددة، تنشأ لأن مقياس التداخل يقيس جميع تواترات IR آنياً، وهكذا يحصل

ميزات مقاييس الطيف FTIR: دخل أعظم، زيادة نسبة الإشارة إلى الضجيج، وقياس آني لجميع

على طيف خلال بضعة ثوان بتفريق يضاهي ذلك الذي تعطيه شبكة الانعراج.

أطوال الموجة.

إن مبادىء مقاييس التداخل وتحويل فورية معروفة منذ أكثر من قرن ولكن تطبيقها العملي لم يتحقق إلا بعد ظهور تقنيات الحاسوب الرقمي العالي السرعة.

14 - 11 أجهزة تحت الحمراء القريبة: Near - IR Instruments

تعمل منابع الإشعاع في أجهزة IR القريبة في الدرجة 2500 - 3000 K، بالمقارنة مع 1700 K في منطقة IR الوسطى، مؤدية إلى زيادة في شدة الإشعاع تبلغ عشرة أضعاف وإلى تحسين في نسبة الإشارة إلى الضجيج. ويتحقق هذا لأن إشعاع IR من المنابع النموذجية يتناقص تدريجياً في منطقة IR - الوسطى، وتنزاح الشدة العظمى نحو منطقة IR القريبة مع ازدياد درجة الحرارة. وينجم عن ارتفاع درجة الحرارة إشعاع أضعف في IR - الوسطى ولكنه يفيد في منطقة IR - القريبة.

تكون منابع IR القريبة وكواشفها أكثر حساسية منها من أجل منطقة IR - الوسطى، ويكون بالتالي مستوى الضجيج أدنى بمقدار *1000* ضعفاً.

وأكثر ما يستعمل من الكواشف في منطقة IR القريبة واحد مصنوع من كبريت الرصاص (PbS) وهو أكثر حساسية بنحو 100 ضعفاً من كواشف IR - الوسطى. ويؤدي تضافر منابع الإشعاع الشديد والكواشف الحساسة إلى مستويات جد منخفضة من الضجيج وذلك من مرتبة الميكرو واحدة من واحدات الامتصاص.

14 - 12 خطأ القياس الطيفي: Spectrometric Error

تكون قراءة سلم الامتصاص أو الإصدار مرفوقة دائماً بمقدار من الخطأ أو عدم التكرارية. وتعتمد اللاوثوقية في القراءة على عدد من العوامل الجهازية وعلى منطقة السلم التي تجري فيها القراءة وكذلك على التركيز.

ويتضح للجميع أنه عندما لا تمتص العينة سوى مقدار ضئيل من الضوء، فستكون قراءة التناقص الزهيد في الإصدار مرفوقة بخطأ "نسبي" لا يستهان به. وفي الجهة الأخرى، عندما تمتص العينة جميع الضوء تقريباً، فستكون هناك حاجة ماسة لجهاز مستقر جداً لقراءة التناقص الكبير في الإصدار بدقة. لذلك فهناك إصدار أو امتصاص مثاليان يكون عندهما الخطأ النسبي في إجراء القراءة أصغرياً.

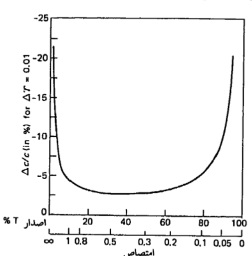
من الصعب إجراء القياس بدقة لتناقص صغير جداً أو كبير جداً في الامتصاص.

يمكن اشتقاق قيمة الإصدار ذي الخطأ النسبي الأصغري من قانون بير بواسطة الحساب، بفرض أن الخطأ ناجم عن اللاوثوقية في قراءة سلم الجهاز وأن الخطأ المطلق في قراءة الإصدار ثابت ومستقل عن قيمة الإصدار. وينتج عن ذلك التوصل إلى أن الخطأ النسبي الأصغري في التركيز يحصل نظرياً لدى $T = 0.368$ أو $A = 0.434$.

يوضح الشكل 14 ـ 27 اعتماد الخطأ النسبي على الإصدار، محسوباً من أجل خطأ ثابت قدره 0.01 T في قراءة السلم. ويتضح من الشكل أنه، بينما تقع النهاية الصغرى لدى 36.8% T، يحصل خطأ أصغري شبه ثابت ضمن المجال من 20 إلى 65% T (0.2 إلى 0.7 A). وينبغي أن تقع قيمة الإصدار ضمن 10 إلى 80% T (A = 1 إلى 0.1) لتحاشي الأخطاء الكبيرة في القراءات المطيافية. لذلك ينبغي تمديد العينات (أو تركيزها) وتحضير المحاليل المعيارية بحيث يقع الامتصاص ضمن المجال المثالي.

ينبغي ان يقع الامتصاص في المجال *0.1 - 1*.

وعملياً لا يعرض الشكل 14 ـ 27 بشكل تقريبي إلا أخطاء الأجهزة ذات "الكواشف المحدودة الضجيج الحراري أو (كواشف جونسون)" مثل الكواشف ذات الناقلية الضوئية: كواشف CdS أو PbS (400 إلى 3500 nm)، أو المزدوجات الحرارية أو مقاييس الإشعاع وكواشف جولاي في منطقة تحت الأحمر. ينشأ ضجيج جونسون عن الحركة الحرارية العشوائية في عناصر دارة المقاومة. أما في الكواشف من أنماط الأنابيب الضوئية والمضاعفات الضوئية (الكواشف المصدرة للضوء، في مجال المرئي وفوق البنفسجي) فالضجيج الحراري يصبح غير ذي شأن بالمقارنة مع "ضجيج الرمي shot



الشكل 14 ـ 27 خطأ التركيز النسبي كتابع للإصدار من أجل وثوقية قدرها 1% في T %

noise". وضجيج الرمي هذا هو التذبذب العشوائي لتيار الالكترونات من سطح مصدر الالكترونات (أي عبر الوصلة بين الكاثود والأنود) وفي أنابيب الـ PM حيث يضخم ويصبح التذبذب المحدد للضجيج. لا يكون الخطأ المطلق ثابتاً في جميع قيم T في الأجهزة التي تستعمل مثل هذه الكواشف، وتصبح علاقة الخطأ المطيافي أكثر تعقيداً. وقد تم التوصل حسابياً، في مثل هذه الأجهزة، إلى أن الخطأ الأصغري ينبغي أن يكون عند T = 0.136 أو A = 0.87. وتمتلك هذه الأجهزة مجال عمل يمتد من 0.1 إلى 1.5 A.

14 ـ 13 الانحراف عن قانون بير: Deviation from Beer's Law

ليس بالإمكان الافتراض بأن قانون بير قابل للتطبيق دائماً، أي أنه يعطي مستقيماً بين الامتصاص والتركيز. وتحصل الانحرافات عن قانون بير نتيجة لعوامل كيميائية وأخرى تتعلق بالجهاز. ومعظم "الانحرافات" عن قانون بير ليست في الواقع سوى انحرافات "ظاهرية" لأنه إذا تم أخذ العوامل المسببة للاخطية بالحسبان، فإن منحني الامتصاص بدلالة التركيز الحقيقي أو المصحح سيكون خطياً. وتحصل الإنحرافات الحقيقية عن قانون بير عندما تكون التراكيز عالية إلى درجة تتغير معها قرينة انكسار المحلول عن قيمتها في الشاهد. وتنشأ مثل هذه الحالة مع مزائج من المذيبات العضوية مع الماء، لذلك ينبغي أن يماثل تركيب المذيب في الشاهد نظيره في العينة. كذلك يمكن للمذيب أن يؤثر في امتصاص المركب المجهول في العينة.

> **تؤدي الانحرافات عن قانون بير إلى منحنيات تعيير لا خطية، لا سيما في التراكيز العالية.**

الانحرافات الكيميائية: Chemical Deviations

تنشأ المسببات الكيميائية للاخطية عندما يكون هناك توازن كيميائي لا تناظري. وكمثال على ذلك حمض ضعيف يمتص عند طول موجة معين ولكنه يحتوي على أنيون غير ماص:

$$HA \Leftrightarrow H^+ + A^-$$

شفاف (لا يمتص) (يمتص)

وتعتمد نسبة الشكل الحمضي إلى الشكل الملحي، بالطبع، على الـ pH (الفصل 6). وطالما أن المحلول موقى أو أنه شديد الحموضة، فإن هذه النسبة تبقى ثابتة لدى جميع تراكيز الحمض. أما في المحلول غير الموقى، فتزداد درجة التأين مع تمديد الحمض، أي أن التوازن السابق ينزاح إلى اليمين. وهكذا يصغر كسر هذه المركبات الموجود على شكل حمض ماص للضوء في محاليل الحمض الممددة، مما يتسبب بالانحرافات الظاهرية عن قانون بير. وتكون النتيجة إنحرافاً موجباً عن الخطية في التراكيز العالية (حيث يكون الكسر المرتبط أصغر). وإذا كان الشكل الأنيوني هو المركب الماص، فيكون الانحراف عندئذٍ سالباً. وتصلح محاكمات مماثلة مع معقدات أيونات المعادن الملونة (الماصة) أو اللواقط في غياب زيادة من المركب. وهذا يعني، أنه في غياب الزيادة من المركب المعقّد، تزداد درجة تفكك المعقّد بازدياد تمديده. وتصبح الحالة هنا شديدة التعقيد، إذ يمكن أن يتفكك المعقد بشكل متدرج ليعطي معقدات متعاقبة يمكن أو لا يمكن أن تمتص عند طول موجة القياس. كذلك يصبح الـ pH عاملاً جديراً بالاعتبار في مثل هذه التوازنات.

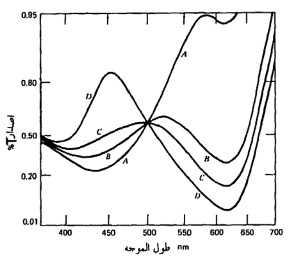
كذلك يمكن أن تحصل الانحرافات الظاهرية عندما يكون بالإمكان وجود المادة على شكل ديمر (dimer) (ثنائي الجزيء) إلى جانب شكلها الأحادي الجزيء (مونمر). وهنا أيضاً يعتمد التوازن على التركيز. ومثال عليه امتصاص أزرق المثيلين، الذي يبدي انحرافاً سالباً في التراكيز العالية نتيجة لترابط أزرق المثيلين.

وأفضل طريقة لجعل الانحرافات الكيميائية عن قانون بير أصغرية هي وقاية الـ pH، وإضافة كمية كبيرة من المركب المعقّد، وتعديل التأين، وما شابه ذلك. ويؤدي تحضير منحني تعيير يشمل كامل مجال القياس إلى تصحيح معظم الانحرافات.

وإذا كان كلا المركبين في التوازن الكيميائي يمتصان، وكان هناك تداخل لمنحني امتصاصهما، يسمى طول الموجة الذي يحصل عنده ذلك "نقطة التقاطع المتساوي isosbestic point"، ويكون عندها معاملا الامتصاص المولي لكلا المركبين متساويين. يوضح الشكل 14 - 28 هذه النقطة. ترسم الطيوف في قيم pH مختلفة لأن الـ pH يتسبب عموماً بانزياح التوازن. ومن الواضح أن تأثير الـ pH يمكن حذفه بإجراء القياس في نقطة التقاطع المتساوي ولكن الحساسية تتناقص. وبجعل المحلول إما شديد الحموضة أو شديد القلوية، يصبح أحد المركبات مسيطراً وتزداد حساسية القياس في هذه الشروط.

> **معاملات الامتصاص لجميع المركبات متساوية لدى "نقطة التقاطع المتساوي".**

إن وجود نقطة التقاطع المتساوي شرط لازم (ولكنه غير كاف) للبرهان على أنه لا يوجد سوى مادتين ماصتين للضوء في التوازن لهما عصابتي امتصاص متداخلتين. وإذا كان كل من المادتين الماصتين يتبع قانون بير، عندئذٍ ستتقاطع طيوف امتصاص مزائج التوازن جميعها لدى طول موجة محدد. مثلاً تبدي الأشكال المختلفة الملونة للكواشف المتوازنة (الشكلان الأحمر والأصفر من برتقالي المثيل) نقطة تقاطع متساوي، وهو دليل يؤكد وجود مادتين ملونتين فقط مشاركتين في التوازن.



الشكل 14 - 28 توضيح نقطة التقاطع المتساوي لأزرق برومو المثيلين (501 nm).

pH=11.60 (D). pH = 7.50 (c). pH=6.95 (B) pH = 5.45 (A)

الانحرافات العائدة للجهاز: *Instrumental Deviations*

يعتمد تطبيق قانون بير على فرضية أساسية هي استخدام ضوء وحيد اللون. وقد مر معنا ان من المستحيل استخلاص إشعاع وحيد اللون من منبع مستمر. وما يحصل هو مرور حزمة من إشعاع يعتمد عرضها على عنصر التشتيت وعرض الشق. وفي طيف الامتصاص تُمتص الأطوال الموجية المختلفة بدرجات مختلفة، أي أن معامل الامتصاص يتغير بتغير طول الموجة. وعند طول موجة يوافق قمة امتصاص عريضة على الطيف، يحدث امتصاص جميع أطوال الموجة في العصابة إلى المدى ذاته. أما على جزء الطيف المنحدر فسوف تمتص بدرجات مختلفة. يزداد انحدار الطيف بازدياد التركيز، وينتج عن ذلك تغير أجزاء المقادير الممتصة من كل طول موجة، لاسيما إذا كان عمل الجهاز عرضة للقلقلة أثناء فترة القياس. لذلك سيلاحظ انحراف سالب في منحني الامتصاص بدلالة التركيز. وكلما ازداد انحدار الطيف كلما ازداد الانحراف.

ومن الواضح، أنه يفضل إجراء القياسات عند قمة الامتصاص كلما أمكن ذلك، كي يكون بالإمكان جعل هذا الانحناء أصغرياً بالإضافة إلى الحصول على حساسية أعظمية. وبسبب مرور عصابة من أطوال الموجة، فقد يتغير معامل الامتصاص لدى طول موجة معين بعض الشيء من جهاز إلى آخر، بحسب التفريق وعرض الشق وحدة قمة الامتصاص.

يمكن أن يتغير معامل الامتصاص من جهاز لآخر لدى طول موجة معين. لذلك ينصح دائماً باستخدام محلول معياري.

لذلك ينبغي تحّري معامل الامتصاص والخطية على الجهاز المستعمل لا أن يكتفى بالاعتماد على معاملات الامتصاص المنشورة. والطريقة الشائعة هي تحضير منحنيات التعيير بين الامتصاص والتركيز وليس الحساب المباشر للتركيز من قانون بير.

ولدى وجود مادة ماصة (متداخلة) ثانية يتداخل طيفها مع طيف المادة قيد الاختبار فسوف يكون هناك لاخطية بين الامتصاص الكلّي وتركيز المادة المقيسة. وقد يكون بالإمكان أخذ ذلك بالحسبان عند تحضير منحني التعيير بإضافة المركب المتداخل إلى المحاليل المعيارية بالتركيز نفسه الموجود في العينات وسوف يفيد هذا فقط عندما يكون تركيز المركب المتداخل ثابتاً. كما يجب أن يكون التركيز صغيراً نسبياً. وإذا لم يكن ذلك محققاً فلا بد من استخدام التحليل الآني كما ذكر سابقاً.

يعـد الضـوء المشـتت العـامل الرئيسي في الانحـراف السـالب عن قانون بير، الـذي ينص على أن الضوء الساقط على الكاشف ينتهي إلى الصفر لـدى التركيز اللانهـائي (جميـع الضـوء قـد امتص). ولكن هذا مستحيل عند سـقوط الضـوء المشـتت علـى الكاشف.

يمكن لعوامل جهازية أخرى أن تسهم في الإنحرافات عن قـانون بـير، مـن ضمنهـا الإشعاع المتناثر الداخل إلى موحد اللون والذي يجري كشفه، والانعكاسـات الداخلية للإشعاع ضمن موحـد اللون ووجود اختلاف بين الخلايـا (في طـول المسـار الضوئـي) المستعملة مع محاليل العينات المختلفة أو المستخدمة في الأجهزة المضاعفة الحزمة (عندما يكون هناك امتصاص معتبر من قبل الشـاهد أو المذيـب في خليـة المرجـع). ان الضـوء المتناثر (أي ضوء قابل للكشف لا تمتصه العينـة أو يقـع خـارج عـرض عصابـة طـول الموجة المنتقاة) يصبح محدِّداً بشكل خاص في الامتصاصـات العاليـة ويسـبب في النهايـة انحرافاً عن الخطية. كما يصبح الضحيج الناجم عن الضوء المتنـاثر مسـاهماً رئيسـياً في خطأ القياس الطيفي أو عدم الدقة في الامتصاصات العالية.

ويمكن لعدم تجانس ثخانة الخلية أن يؤثر في التحـاليل الكميـة وهـذه مشـكلة لا يسـتهان بهـا، لا سـيما في القياسـات الطيفية في تحت الأحمر حيث تستخدم فاصلات الخلايا (spacers). كما يمكن لفقاعات الهـواء أن تؤثـر في طـول المسـار والضوء المتناثر، لذلك من المهم التخلص منها: وبخاصة في الخلايا المستخدمة في مطيافية تحت الأحمر.

14 - 14 القياس التفلوري: Fluorometry

يعد التحليل بالقياس التفلوري طريقة جد حساسة تستخدم بشـكل واسـع في الكيميـاء الحيويـة والكيميـاء السـريرية والكيمياء التحليلية على حد سواء.

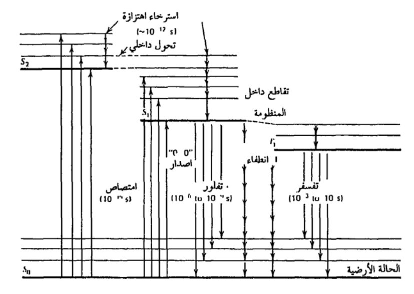
مبادىء التفلور: Principles of Fluorescence

بعض الجزيئات التي تمتص إشعاع UV لا يخسر سـوى جـزء مـن الطاقة الممتص بالاصطدام. الباقي يصـدر كإشـعاع لـدى موجـات أطول.

عندما يمتص جزيء ما طاقة كهرمغنطيسية، فإنه عادة يخسر هذه الطاقة على شكل حرارة أثناء قيام الجزيء بعمليات الاصطدام، غير أن قسماً من الجزيئات المثارة (تقريبـاً 5 إلى 10%)، لا سيما عندما يكون الإشعاع الممتص عالي الطاقة مثـل إشـعاع UV، لا يخسر سوى جزء من طاقته بـالاصطدام، حيـث يهبـط الالكـترون إلى الحالـة الأرضيـة مصدراً فوتوناً طاقته أدنى (موجة أطول) من الطاقة الممتصة. انظر الشكل 14 ـ 29.

يقيم الجزيء في درجة الحرارة العادية عادة في الحالة الأرضية وتكون الحالة الأرضية عـادة "أحاديـة" (S^o)، (Singlet)، جميع الالكترونات فيها متزاوجة Paired. فالالكترونات التي تشغل المدار الجزيئي نفسه ينبغي أن تكـون متزاوجـة، أي أن لها سبينات متعاكسة. أي في الاحادية تكون الالكترونات متزاوجة. أمـا إذا كـان للالكترونـات السـبينات ذاتهـا فتكـون "غيرمتزاوجة" ويكون الجزيء في حالة ثلاثية (Triplet). وتدل الحالات الاحادية والثلاثية علـى "تضـاعف" الجـزيء. تبـدأ العملية المؤدية إلى إصدار فوتون تفلور بامتصاص فوتون (تستغرق العملية 10^{-15} ثا) من قبل مولد التفلـور، ويـؤدي ذلـك إلى انتقال الكتروني إلى حالة (مثارة) ذات طاقة أعلى. وبالنسبة لمعظم الجزيئات العضوية في درجة الحرارة العاديـة، يقـابل هذا الامتصاص انتقال من أدنى سوية طاقة اهتزازية في الحالة الأرضية إلى إحدى السويات الاهتزازيـة للحالـة الالكترونيـة الثانية المثارة بالتضاعف ذاته (S_2, S_1). ويؤدي انفصال السويات الاهتزازية والدورانية في هذه الحالات الالكترونية الأعلى إلى ظهور طيف امتصاص الجزيء .

وإذا حصل الانتقال إلى حالة الكترونية أعلى من S_1، يحدث تحول سريع يسمّى "الانقلاب الداخلي" internal conversion. ويعتقد أن الجزيء المثار يمر من السوية الاهتزازية لهذه الحالة الالكترونية الأعلى إلى سوية إهتزازية عالية في S_1 متساوية الطاقة مع الحالة المثارة الأصلية. ويزيل بسرعة الاصطدام مع جزيئات المذيب الطاقة الزائدة من السوية



الشكل 14 ـ 29 مخطط سويات الطاقة يظهر عمليات الامتصاص وعمليات الاسترخاء وسرعاتها.

الاهتزازية الأعلى للحالة S_1، وتدعى هذه العملية "الاسترخاء الاهتزازي" vibrational relaxation. تحدث عمليات التدرك الطاقي energy degradation هذه (الانقلاب الداخلي والاسترخاء الاهتزازي) بسرعة (ثـا 10^{-12}~). وبسبب هذا الفقد السريع للطاقة، يكون إصدار التفلور من حالات أعلى من الحالة المثارة الأولى نادراً.

وحالما يصل الجزيء إلى الاحادية المثارة الأولى، فإن الانقلاب الداخلي إلى الحالة الأرضية تصبح عملية بطيئة نسبياً. وهكذا يمكن لعملية تلاشي decay الحالة المثارة الأولى بإصدار فوتون ان تنافس بفعالية عمليات التلاشي الأخرى. وتدعى عملية الإصدار هذه "التفلور". يحدث الإصدار التفلوري بسرعة بعد الإثارة (10^{-6} إلى 10^{-9} ثـا). ونتيجة لذلك ليس بإمكان العين ملاحظة إصدار التفلور بعد إزالة منبع الإثارة. وبما أن التفلور يحصل من الحالة المثارة الأدنى، فإن طيف التفلور، أي أطوال موجة الإشعاع الصادر، مستقل عن طول موجة الإثارة. ولكن شدة الإشعاع الصادر، مع ذلك، تكون متناسبة مع شدة الإشعاع الوارد (أي عدد الفوتونات الممتصة).

أطوال موجة الإشعاع الصادر مستقلة عن طول موجة الإثارة، لكن شداتها ليست مستقلة.

ومن السمات الأخرى لانتقالات الإثارة والإصدار أن طول موجة الإثارة الأطول يقابل طول موجة الإصدار الأقصر. ولكن شدة الإشعاع الصادر تكون متناسبة مع شدة الإشعاع الوارد (أي عدد الفوتونات الممتصة). وهذه هي العصابة "0–0" الموافقة للانتقال بين السوية 0 الاهتزازية للحالة S_0 و السوية 0 الاهتزازية للحالة S_1 (الشكل 14 ـ 29).

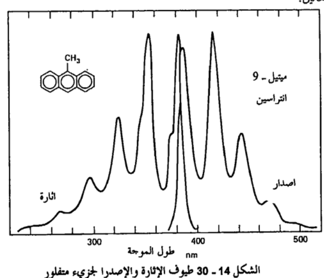
وعندما يكون الجزيء في الحالة المثارة، فقد يكون بالإمكان أن يعكس أحد الالكترونات سبينه، وينتقل الجزيء إلى حالة ثلاثية ذات طاقة أدنى بعملية تسمى "العبور ضمن المنظومة" intersystem crossing وخلال عمليات الانقلاب الداخلي والاسترخاء الاهتزازي، يصل الجزيء بسرعة إلى السوية الاهتزازية الأدنى في الثلاثية المثارة الأولى (T_1). ويمكن

للجزيء ان يعود من هنا إلى الحالة الأرضية S_0 بإصدار فوتون. ويسمى هذا الإصدار "التفسفر". وبما ان الانتقالات بين حالات مختلفة التضاعف "ممنوعة" فإن عمر T_1 أطول كثيراً منه لـ S_1 وبالتالي يكون التفسفر phosphorescense اطول عمراً من التفلور (> 10^{-4} ثا). ونتيجة لذلك يمكن ملاحظة "توهج لاحق" في التفسفر عندما يزال منبع التفسفر. زد على ذلك، فإنه بسبب عمرها الطويل، فإن العمليات العاتمة (بلا إشعاع) يمكن أن تتنافس بنجاح أكبر مع التفسفر منها مع التفلور. ولذلك لا يلاحظ التفسفر عادة في المحاليل نتيجة لما يحصل فيها من اصطدامات مع المذيب ومع الأوكسجين. تنجز قياسات التفسفر بتبريد العينة إلى درجة حرارة الآزوت السائل (C° 196−). لتجميدها وإنقاص الاصطدامات بين الجزيئات. وتعطي العينات الصلبة تفسفراً أيضاً وكذلك يبدي العديد من الفلزات اللاعضوية تفسفراً طويل العمر. وقد أجريت دراسات على جزيئات تقوم بالتفسفر وهي في محلول تمتز منه على قاعدة صلبة.

التفسفر أطول عمراً من التفلور ويمكن أن يستمر بعد إيقاف منبع الإثارة.

يظهر الشكل 14 ـ 30 طيفا إثارة وإصدار لجزيء متفلور ويقابل شكل طيف الإثارة عادة طيف امتصاص الجزيء. وهناك عادة (ولكن ليس دائماً) علاقة وثيقة بين بنية طيف الإثارة وبنية طيف الإصدار. ففي الكثير من الجزيئات الكبيرة نسبياً، تكون الفروق الاهتزازية في الحالات المثارة، لا سيما S_1، مشابهة جداً للفروق في الحالة S_0. وهكذا فإن نمط طيف الإصدار الناتج من التلاشي إلى مختلف مستويات S_0 الاهتزازية يكون "خيال مرآة" لطيف الإثارة الناجم عن الإثارة إلى مختلف السويات الاهتزازية، في الحالة المثارة، مثل S_1. وتنشأ بالطبع بنية فرعية من السويات الدورانية المختلفة لدى كل من السويات الاهتزازية.

وبشكل عام يتساوى طول الموجة الممتص الأطول مع طول موجة التفلور الأقصر (الانتقال "0−0" في الشكل 14 29). ولكن في الحالة العامة لا يكون الأمر كذلك، نتيجة لفروق الاستحلال بين الجزيء المثار وجزيء الحالة الأرضية. فحرارة استحلال كل منهما تختلف عن الأخرى، مما يؤدي إلى نقص طاقة الفوتون الصادر بمقدار يساوي الفرق بين حرارتي الاستحلال هاتين.



الشكل 14 ـ 30 طيوف الإثارة والإصدار لجزيء متفلور

وتقتصر القدرة على التفلور على الجزيئات التي تمتص الإشعاع فحسب، الإشعاع فوق البنفسجي عادة، ومن بين تلك التي تمتص لا تزيد نسبة المتفلورة فيها عن 5 إلى 10%. ويعد هذا مزية لدى أخذ التداخل بالحسبان. ويمكن ان يقع

الإشعاع الصادر في منطقة التفلور فوق البنفسجي لا سيما إذا كان المركب يمتص دون الـ 300 nm، ولكن العادة هـي أن يقع في منطقة المرئي. والإشعاع الصادر هذا هو الذي يجري قياسه وربطه مع التركيز.

التفلور والبنية الكيميائية: Chemical Structure and Fluorescence

إن أي جزيء يمتص إشعاعاً فوق بنفسجي، يستطيع، من حيث المبدأ، القيام بالتفلور. وهنـاك أسباب متعـددة تدعـو لعدم قيام الجزيئات بذلك، ولن ندخل في تفصيلاتهـا، مكتفـين بالإشـارة إلى أنمـاط الجزيئـات الـتي يتوقـع منهـا أن تقـوم بالتفلور.

بادىء ذي بدء، كلما كان امتصاص الجزيء أعظم كانت شدة تفلوره اكبر. وهناك العديـد مـن الجزيئـات العطريـة والحلقية غير المتجانسة قادرة على التفلور، لا سـيما عندمـا تحتـوي علـى زمـر استبدال معينـة. فالمركبـات ذات الروابـط المضاعفة المترافقة المتعددة تعد مفضلة للتفلور. ويؤدي وجود زمرة أو اكثر من الزمر المانحة للالكترون، مثل $-OH$ و$-NH_2$ و$-OCH_3$ إلى تعزيز التفلور. كذلك فإن المركبات الحلقية المتعددة مثل الفيتامين K والبيورينات النكيوزيـدات والبوليينـات المتعددة المترافقة مثل الفيتامين A جميعهـا متفلـورة. وتـؤدي مجموعـات أخـرى مثـل $-NO_2$ ، $-COOH$ ، $-CH_2COOH$ ، $-Br$، ومجموعات آزو إلى تثبيط التفلور، كما يمكن للمستبدلات الأخرى، كل بحسب طبيعتهـا، أن تغـير درجـة التفلـور. وتعتمد فلورة العديد من الجزيئات على الـ pH الى حد كبير. إذ أن أحد الشكلين فقط المؤين أو غير المؤين يمكن أن يكون متفلوراً. فمثلاً يكون الفينول C_6H_5OH، وليس أيونه $C_6H_5O^-$ متفلوراً.

وإذا كانت المادة غير متفلورة، يمكن تحويلها الى مشتق متفلور. فمثلاً يمكن تحويل مركبات الستيروئيدات غير المتفلورة بوساطة حذف الماء بحمض الكبريت الكثيف الى نوع متفلور، حيث تتحول هذه الكحولات الحلقية الى فينولات. وبالمثل يمكن مفاعلة الحموض الثنائية الوظيفة، كحمض الماليك، مع β- النفتول في حمض الكبريت المركز لإعطاء مشتق متفلـور. وقد طور وايت وزملاؤه طريقة قياس تفلورية للعديد من المعادن بعد تشكيلها معقـدات مخلبيـة (chelates) مـع المركبـات العضوية (انظر المرجع 26).

ويمكن جعل الأضداد (antibodies) متفلورة بتكثيفها مع أزوسيانات الفلورسّين، الذي يتفاعل مـع مجموعـات الأمينـو الحرة في البروتينات. ويتفلور NADH، الشكل المرجع من أدينين نيكوتين أميد ثنـائي النيوكليوتيـد، وهـو نـاتج أو متفـاعل (عامل مشارك) في كثير من التفـاعلات الأنزيميـة. (انظـر الفصـل 18) وتفلـوره هـو أسـاس التحليـل الحسـاس للأنزيمـات وركازاتها. إن معظم الحموض الأمينية لا تتفلـور، لكـن بالإمكـان تحضـير مشـتقات متفلـورة منهـا بمفاعلتهـا مـع كلـور الدانزيل.

إخماد التفلور: Flourescence Quenching

لعل أكثر ما يصادف من صعوبات في التفلور، هو إخماد التفلور. والمواد المخمدة للتفلور هـي مركبـات تتنـافس علـى طاقة الإثارة الالكترونية وتنقص المردود الكمومي (كفاءة تحول الإشعاع الممتص الى إشـعاع متفلـور). ويعـد أيـون اليـود مخمداً شديد الفعالية، لذلك فالمجموعات ذات الاستبدال باليود أو البروم تنقص المردود الكمومي. ويمكن تعيين مثـل هـذه الـمواد بشكل غيـر مباشر بـقياس مدى إخـمادها للتـفلور. وبعـض الجزيئات لا تكون متفلورة لأن طاقة تفككك إحدى روابطها أصغر من طاقة الإشعاع. أي أن امتصاص الإشعاع قد يؤدي الى كسـر هـذه الرابطة مما يمنع التفلور.

يشكل إخماد التفلور مشكلة في القياسات الكمية.

وقد يؤدي ترافق المركبات المتفلورة في المحلول مع المركبات الملونة الى التداخل بسبب امتصاص الأخيرة لإشعاع التفلور. ويسمى هذا التأثير بـ "مفعول المرشح الداخلي inner-filter effect" فمثلاً تبدي ثاني كرومات البوتاسيوم، في محلول كربونات الصوديوم، قمتي امتصاص لدى 245 و 348 nm تتراكبان مع قمتي الإثارة (275 nm) والإصدار (350 nm) للتربتوفان في حادثة تداخل واضح. وقد ينشأ مفعول المرشح الداخلي أيضاً من التركيز الزائد لمولد التفلور نفسه. فبعض جزيئات المركبات تمتص من جديد الإشعاع الصادر عبر الجزيئات الأخرى (انظر نقاش شدة التفلور والتركيز أدناه).

الاعتبارات العملية في القياس التفلوري: *Practical Considerations in Flourometry*

يُعد التحليل بالقياس التفلوري، لأسباب ترد لاحقاً، شديد الحساسية، وقدرته على الكشف تبلغ مرتبة جزء في البليون. وتقتصر هذه التقنية في الواقع، على التراكيز المنخفضة من العينات. فالحساسية الزائدة تؤدي الى مشاكل لا تصادف عادة في المحاليل الأكثر تركيزاً. فالمحاليل الممددة أقل ثباتاً. وقد يحدث فساد مشابه في التراكيز الأعلى، ولكن ذلك لا يشكل سوى نسبة مئوية مهملة. وكذلك فإن الامتزاز على سطح الإناء مشكلة لا يمكن تجاهلها. وتمتز المركبات العضوية خاصة لدى تراكيز دون 1ppm من المذيبات العضوية، وقد يساعد على التغلب على ذلك إضافة مذيب أكثر قطبية. وفي تحليل عينات الدم تحضر عادة رشاحة خالية من البروتين. وقد تمتز آثار من المركبات العضوية على البروتين الحديث الترسيب، الأمر الذي يستلزم تحري ذلك على الدوام وقد تشكل الأكسدة بآثار المركبات مشكلة، فمثلاً قد تؤدي آثار من البيروكسيدات في الايثر المستعمل في استخلاص المركبات العضوية بطريقة المذيب الى أكسدة المادة قيد الاختبار. وقد يكون الأوكسجين المنحل مشكلة في هذه التراكيز. كما يحتمل أن يحصل التفكك الضوئي بمقدار محسوس في التراكيز المنخفضة، لذا ينبغي وقاية المركبات الحساسة من الضوء. ويشكل التفكك الضوئي مشكلة جدية في قياس التفلور لأن طاقة الإثارة قد تتسبب في تفكك المادة. ويستعمل عادة منبع عالي الشدة (انظر أدناه) مما يزيد في خطورة التفكك الضوئي. لهذا يجب إجراء القياس بأقصى ما يمكن من السرعة. ومن الأسباب الأخرى لإجراء القياس بسرعة جعل "التعطيل deactivation" المتزايد بالاصطدام أصغرياً عندما يسخن المنبع المحلول.

العلاقة بين التركيز وشدة التفلور: *Relationship Between Concentration and Flourescence Intensity*

يمكن بسهولة التوصل من قانون بير (المسألة 48) الى أن شدة التفلور F تعطى بالمعادلة:

$$F = \Phi P_0 (1 - 10^{-abc}) \qquad (18 - 14)$$

حيث Φ هو المردود الكمومي، وهو ثابت تناسب وقياس للكسر الممتص من الفوتونات التي تتحول الى فوتونات متفلورة. لذلك فالمردود الكمومي أصغر أويساوي الواحد. أما الحدود الأخرى في المعادلة فهي ذاتها في قانون بير. ويتضح من المعادلة أنه عندما يكون الجداء abc كبيراً فإن الحد 10^{-abc} يصبح مهملاً بالمقارنة مع ١، وتصبح F ثابتة:

تتناسب شدة التفلور مع شدة المنبع. أما الامتصاص فمستقل عنها.

$$F = \Phi P_0 \qquad (19 - 14)$$

ومن جهة أخرى إذا كان abc صغيراً (≤ 0.01) فيمكن بنشر المعادلة 14 ـ 18 أن نبيّن*، بتقريب مقبول أن:

$$F = 2.303\ \Phi\ P_0\ abc \qquad (20-14)$$

تصبح شدة التفلور في التراكيز المنخفضة متناسبة طرداً مع التركيز.

وهكذا فإنه من أجل التراكيز المنخفضة، تكون شدة التفلور متناسبة طرداً مع التركيز. كما أنها متناسبة مع شدة الإشعاع الوارد.

تطبق هذه المعادلة بشكل عام في تراكيز تمتد حتى بضعة أجزاء في المليون، حسب المادة المقيسة. أما في التراكيز الأعلى فقد تتناقص شدة الإشعاع مع زيادة التركيز. ويمكن تصور السبب كما يلي: في المحاليل الممددة يتوزع الإشعاع الممتص بالتساوي على كامل عمق المحلول، أما في التراكيز الأعلى فسوف يمتص الجزء الأول من المحلول في المسار مقداراً أكبر من الإشعاع. ولذلك لا تطبق المعادلة إلا عندما يمر معظم الإشعاع عبر المحلول، أي عندما يصدر ما يزيد عن 92٪ تقريباً من الإشعاع.

أجهزة التفلور: ***Flourescence Instrumentation***

في قياسات التفلور، ينبغي الفصل بين الإشعاع الصادر والإشعاع الوارد. ويتحقق ذلك بسهولة كبرى بقياس التفلور لدى زوايا قائمة مع الإشعاع الوارد. ويصدر إشعاع التفلور في جميع الاتجاهات، ولكن الإشعاع الوارد يسير بشكل مستقيم عبر المحلول.

يوضح الشكل 14 ـ 31 تصميماً بسيطاً لمقياس تفلور، ويحتاج فيه لاستعمال منبع فوق بنفسجي. وتمتص معظم الجزيئات المتفلورة الإشعاع فوق البنفسجي من عصابة من الأطوال الموجية، لذلك يكفي منبع بسيط خطي لكثير من التطبيقات. ويتلف مثل هذا المنبع من مصباح بخار زئبق، حيث تمرر شرارة في بخار الزئبق في ضغط منخفض فتصدر الخطوط الرئيسية عند 2537 A° و3650A° و 5200A° (أخضر) و 5800A° (أصفر) و 7800A° (أحمر). إن أطوال الموجة الأقصر من 3000A° مؤذية للعيون ولا يجوز إطلاقاً النظر مباشرة الى منبع UV. ويمتص بخار الزئبق بحد ذاته معظم الإشعاع لدى 2537A° (الامتصاص الذاتي)، ويمكن إضافة مرشح أزرق الى غطاء المصباح لإزالة معظم الضوء المرئي. وهكذا فالذي يستخدم بشكل رئيسي في الإثارة هو الخط 3650A. وفي الأجهزة الأكثر تقدماً يستخدم عادة قوس كزينون عالي الضغط (منبع مستمر) كمنبع يشمل الطيف كاملاً (مطيافات التفلور). ويبلغ ضغط المصباح 7 جواً في الدرجة 25°C و 35 جواً في درجات حرارة التشغيل. فلتأخذ حذرك!

ويستخدم في الجهاز البسيط المبين في الشكل 14 ـ 31، مرشح رئيسي (المرشح 1) لترشيح أطوال الموجة القريبة من طول موجة الإصدار، إذ يتبعثر عملياً بعض الإشعاع. ولا يسمح المرشح الرئيسي إلا بمرور موجة الإثارة. ويمرر المرشح الثانوي (المرشح 2) طول موجة الإصدار دون أن يمرر طول موجة الإثارة (التي قد تكون متبعثرة). ويمرر الزجاج مقداراً لا يستهان به من الخط 3650A°، لذا تستخدم بعض الأجهزة خلايا ومرشحات من زجاج. ومع ذلك يفضل استعمال الكوارتز (وتتوفر منه أنواع خاصة غير متفلورة). ويفي هذا الترتيب البسيط بالغرض في كثير من التطبيقات.

ويمكن أن نفهم لماذا تكون طرق قياس التفلور بالغة الحساسية إذا ما قارناها بالقياس الطيفي الامتصاصي. ففي الامتصاص يقاس الفرق بين إشارتين محدودتين P_0 و P. ففي هذه الحالة يتحكم في الحساسية القدرة على التمييز بين

---

* من المعلوم أن $e^{-x} = 1-x+x^2/2!....$ وأن $10^{-x} = e^{-2.303x}$. لذلك فإن: $1-e^{-2.303abc} = 1-[1-2.303abc + (2.303abc)^2/2!....]$ ويمكن إهمال الحد الرابع وما يليه عندما يكون $abc \leq 0.01$ لذلك ينتهي الحد المنشور الى 2.303abc. وهذه سلسلة نشر تايلور.

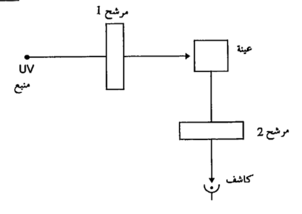
حساسية قياسات التفلور تزيد 100 ضعفاً عنها في قياسات الامتصاص. فالامتصاص يشبه وزن باخرة مع قبطانها، ثم طرح وزن الباخرة للوصول الى وزن القبطان. (P = P0 - p). أما في التفلور فلا نقيس سوى وزن القبطان.

هاتين الإشارتين،الأمر الذي يعتمد على استقرار الجهاز وغيره من العوامل.أما في التفلور فيجري قياس الفرق بين الصفر ورقم محدود, وهكذا فإن حد الكشف، من حيث المبدأ، يتحكم فيه شدة المنبع وحساسية واستقرار الكاشف «ضجيج الرمي». كذلك فإن الإشارة، في التفلور، تعتمد خطياً على التركيز، كما يمكن قياس مجال واسع ومتحرك من التراكيز، وكمثال على ذلك المجال 10^3 الى 10^4. وبالإضافة الى الحساسية المعزّزة يمكن قياس مجالات أكثر اتساعاً من التركيز، وقد يصل اتساع المجال الى 1000 ضعفاً ويزيد.

تجري القياسات في المطياف التفلوري في زاوية قائمة على اتجاه الضوء الوارد. ولكن عوضاً عن استخدام المرشحات، يتضمن الجهاز موحدين لونيين اثنين، الأول لانتقاء طول موجة الإثارة والثاني لانتقاء طول موجة التفلور.

ويمكن إجراء مسح لطول موجة الإثارة من منبع مستمر مع قياس التفلور عند طول موجة مقرر لإعطاء طيف أطوال موجة الإثارة. ويسمح هذا بتحديد طول موجة الإثارة عند القمة. عندئذٍ، يمكن تثبيت طول موجة الإثارة على قيمة الإثارة الأعظمية والقيام بإجراء مسح لطول موجة الإصدار لتعيين طول موجة الإصدار الأعظمي. وعندما يتم مسح هذا الطيف، يكون هناك عادة "قمة تبعثر" تقابل طول موجة الإثارة.

تستبدل في المطياف التفلوري، موحدات اللون الماسحة بالمرشحات ويمكن تسجيل إما طيف الإثارة (مشابه لطيف الإصدار) أو طيف الإصدار.



الشكل 14 - 31 تصميم مبسط لمقياس تفلور

ويكون من الصعب، في مطياف التفلور، إجراء التصحيح من أجل تغيرات شدة المنبع أو استجابة الكاشف عند أطوال الموجة المختلفة، ويتم عادة تحضير منحنيات التعيير في مجموعة من الشروط المحددة. وبما أن شدة المنبع أو استجابة الكاشف يمكن أن تتغير من يوم لآخر، لذا يجري تعيير الجهاز عادة بقياس تفلور محلول معياري وتعديل الربح لإعادة قراءة الجهاز الى القيمة نفسها. ويستخدم عادة محلول من الكوينين في حمض الكبريت الممدد كمعيار تعييري.

وقد يكون من المرغوب فيه، أحيانا، الحصول على طيوف «مطلقة» لمركب متفلور لحساب الكفاءات الكمومية لمختلف الانتقالات. ويستلزم ذلك إجراء تصحيح نقطة فنقطة على تغيرات الإشارة المسجلة نتيجة للتغيرات في معاملات الجهاز. وتتوافر الأجهزة التجارية التي تعطي «طيوفاً مصححة». وتقوم هذه الأجهزة بالتعديل اللازم من أجل التغيرات في

شدة المنبع مع طول الموجة بحيث يتم تشعيع العينة بطاقة ثابتة، وكذلك تصحيح التغيرات في استجابة الكاشف. ويتم عرض طيف الإصدار المسجل مباشرة بدلالة كم quant الفوتونات الصادرة في كل وحدة عرض للعصابة.

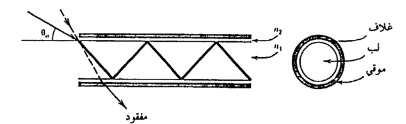
14 ـ 15 المحسات الضوئية: الألياف الضوئية: Optical Sensors: Fiber Optics

تنامى الاهتمام في السنوات القليلة الماضية بتطوير المحسات الضوئية التي تعمل عمل المحسات الكهركيميائية (الفصل13). وقد أصبحت هذه أمراً ممكناً مع ظهور كبلات (حبال) الألياف الضوئية التي تبث الضوء ضمن كبل مرن (دليل الموجة waveguide) أو (أنبوب الضوء light pipe). وقد طورت الألياف الضوئية لصالح صناعة الاتصالات، وهي قادرة على إرسال الضوء الى مسافات بعيدة، ولكنها أثبتت جدواها في إرسال الضوء الى المطيافات، وفي تطوير محسات انتقائية للتحليل بالجمع بين الألياف والكيمياء المناسبة. وباستخدام الألياف الضوئية يمكن الاستغناء عن ضرورة جلب العينة الى المقياس الطيفي، لأن الضوء يذهب ويعود الى العينة ومنها عن طريق الكبلات.

تسمح كبلات الألياف الضوئية بأن تكون العينة بعيدة عن مقياس الطيف.

خواص الألياف الضوئية: Fiber-Optic Properties

يوضح الشكل 14 ـ 32 بنية كبل من الليف الضوئي. فهو مؤلف من "لب" اسطواني يقوم بدور دليل الموجة، يحيط به مادة "تلبيس" ذات قرينة انكسار أعلى، ثم طبقة واقية للحماية. يسير الضوء ضمن اللب بالانعكاس الداخلي الكلي



الشكل 14 ـ 32 بنية الليف الضوئي

عند السطح الداخلي على اللب ومادة التلبيس. وتكون زاوية القبول angle of acceptance θ_a هي أعظم زاوية اشعاع يجري انعكاسه بشكل كلي من أجل فرق معين لقرينة انكسار اللب ومادة التلبيس. وأي ضوء يصدر في زاوية أكبر من θ لن يصدر، وتحدد θ_a الفوهة العددية للف، NA:

$$NA = n_{ext} \sin\theta_a = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \qquad (21 - 14)$$

حيث n_2 هي قرينة انكسار مادة التلبيس وn_1 هي قرينة انكسار اللب و n_{ext} هي قرينة انكسار الوسط الخارجي.

وتقوم الشركات الصانعة بتقديم معطيات الفوهة العددية من أجل الألياف المختلفة. كذلك يعطى مقدار الفقد في الضوء في واحدة الطول من أجل أطوال الموجات المختلفة. ويعطى منحني طيفي يبين التوهين attenuation بدلالة طول الموجة. ويعبر عادة عن التوهين بالديسبل في الكيلومتر (db/km) ويعطى بالمعادلة:

$$db = 10 \log \frac{P_0}{P} \qquad (22 - 14)$$

حيث P_0 هي شدة الدخل و P شدة الخرج. وهكذا فإن التوهين في الألياف التي أساسها من السيليكا يبلغ عند 550 nm مرتبة 10 db/ Km. وتجدر الملاحظة أن *الامتصاص* db =10x، وهكذا فإن ليفاً بطول 10 م (0.01كم) سيبدي امتصاصاً قدره 0.01 (توهين قدره 0.01 db) يقابل إصداراً قدره 97.7٪.

ويمكن شراء الألياف الضوئية التي ترسل الإشعاع من فوق البنفسجي (190 nm) إلى تحت الأحمر (≥5µm). ولكل أنواع منها مجال محدد ويضم الجدول 14 ـ 7 بعض المواد المستعملة وخصائصها . يستخدم البلاستيك ومواد الزجاج المركب للمسافات القصيرة في منطقة المرئي، بينما تستخدم ألياف السيليكا في المجال ما بين الـ UV حتى IR القريبة (2.3 µm)، ولكنها غالية التكلفة. أما أنواع زجاج الفلور وزجاج الكالكون فتمتد أبعد من ذلك وحتى منطقة تحت الأحمر.

ولدى الجمع بين الألياف الضوئية والمقاييس الطيفية، تحدث مبادلة بين ازدياد الفوهة العددية لتجميع مزيد من الضوء وبين زاوية تجميع مقياس الطيف نفسها، والتي تكون عادة محددة، بمعنى أن الضوء المتجمع بفوهة عددية أكبر من حدّ مقياس الطيف لن يرى من قبل مقياس الطيف. انظر المرجع 29 لمناقشة اعتبارات التصميم في الربط بين الليف الضوئي ومقياس الطيف.

يمكن استخدام الألياف الضوئية كسوابر probes في المطيافيات التقليدية وقياسات التفلور. ويرسل الضوء من منبع إشعاع إلى العينة ثم إلى مقياس الطيف. وبينما توجد تصميمات تسمح بإصدار الضوء وتلقيه بواسطة ليف واحد،

الجدول 1 ـ 7 مواد الليف الضوئي

مجال طول الموجة المفيد	التوهين النموذجي dblkm	NA	أبعاد اللب µm	الموقي	مادة التلبيس	اللب
مرئي	800	0.5 - 0.8	15 - 75	لا يوجد	زجاج مركب	زجاج مركب
مرئي	200	0.5 - 0.6	100 - 2000	لا يوجد	بوليمرفلوري	بلاستيك
200 nm - 2.3µm	10 - 15	0.2 - 0.5	50 - 1000	نايلون	سيليكون	سيليكا
				تفلون	بوليمرفلوري	
					سيليكا مغطسة	

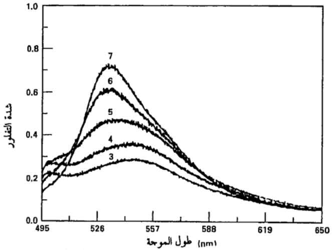
يستخدم عادة كبل متشعب مؤلف من زوجين من الألياف في لفة واحدة، يتشعب الكبل في نهايته التي تذهب إلى منبع الإشعاع ومقياس الطيف. وتتألف الكبلات عادة من حزمة من عدة عشرات من الألياف الدقيقة، نصفها معزول عشوائياً في أحد الطرفين عن النصف الآخر. تركب من اجل قياس الامتصاص مرآة صغيرة (تربط مع الكبل) بعيدة بضع ميلليمترات عن نهاية الليف. يخترق إشعاع المنبع محلول العينة ثم ينعكس عائداً إلى الليف كي يتجمع ويصدر إلى مقياس الطيف. ويكون طول مسار الإشعاع مساوياً ضعف المسافة بين الليف والمرآة.

في الألياف المتشعبة يستعمل أحدها لإصدار إشعاع المنبع والآخر لتلقي الإشعاع الممتص او إشعاع التفلور.

وتجري عمليات قياس التفلور بأسلوب مشابه ولكن دون الحاجة إلى المرآة. فالإشعاع الصادر من طرف الليف على شكل مخروط يثير التفلور في محلول العينة حيث يجمع بكبل العودة (يعتمد مقداره على الفوهة العددية) ويرسل إلى المقياس. ويستخدم عادة منبع ضوء ليزري لتوفير شدة تفلور موافقة.

يمكن تحويل مسابر الليف الضوئي إلى محسات تعتمد في عملها على التفلور أو الامتصاص الانتقائي وذلك بتثبيت كواشف مناسبة على طرف كبل الليف الضوئي. وتمتاز هذه على المحسات الكهركيميائية بأنها لا تحتاج إلى الكترود مرجع (وجسر ملحي) وأن الإشعاع الكهرمغنطيسي لن يؤثر على الاستجابة. فمثلاً يمكن تحضير محس pH تفلوري بالتثبيت الكيميائي لمشعر أيزوتيوسيانات الفلورسّين (FITC) على خرزة مسامية من زجاج ووصلها بطرف الليف بوساطة الايبوكسي. يتغير طيف الفلورسين FITC مع الـ pH (الشكل 14 ـ 33) في مجال الـ pH من 3 إلى 6 متمركزاً حول PK المشعر، وترتبط شدة التفلور المقيسة عند قمة التفلور مع الـ pH بمنحني التعيير. ويكون له شكل حرف S لأنه يمثل بالنتيجة معايرة مشعر. انظر المرجعين 35 و36 لمناقشة محدودية محسات الألياف الضوئية في قياس الـ pH والفعالية الأيونية.

> لا تستلزم المحسات الضوئية استعمال الكترود مرجع مع ما يرافق ذلك من صعوبات.



الشكل 14 ـ 33 طيوف التفلور لـ FITC المثبت على خرزة زجاج مسامية في قيم الـ pH 3 و4 و5 و 6 و7

وإذا جرى تثبيت أنزيم مثل البنسليناز، مع مشعر مناسب، عندئذٍ يتحول المحس إلى محس حيوي لقياس البنسلين. يقوم الأنزيم بحفز حلمهة البنسلين لإنتاج حمض البنسلين الذي يؤدي إلى تناقص الـ pH.

لقد تم تطوير محسات (Sensors) ألياف ضوئية من أجل تعيين الأوكسجين وCO_2 والمعادن القلوية ومركيات اخرى. ويشترط لعمل هذه المحسات بنجاح ان تكون كيمياء المشعر عكوسة.

الأسئلة:

الامتصاص والإشعاع

1 ـ صف ظاهرة الامتصاص الحاصل في مناطق تحت الأحمر البعيدة والوسطى و المرئي وفوق البنفسجي من الطيف.

2 ـ ما هي أنواع الكترونات الجزيء التي يتضمنها عموماً امتصاص الإشعاع في المرئي وفوق البنفسجي.

ـ ما هي أكثر الانتقالات الالكترونية شيوعاً أثناء امتصاص الإشعاع الكهرمغنطيسي؟ أيها تؤدي إلى امتصاص أشد؟ أعط أمثلة عن المركبات التي تبدي كلاً منها.

4 ـ ما هو المعيار المطلوب لحدوث الامتصاص في منطقة تحت الأحمر؟

5 ـ ما هو نوع الاهتزاز الجزيئي المرتبط مع الامتصاص في تحت الأحمر؟

6 ـ ما الذي يميز امتصاص تحت الأحمر القريب عن امتصاص تحت الأحمر المتوسط؟ ما هي ميزته الرئيسية؟

7 ـ عرف ما يلي: حاملات اللون (مولد اللون) والمصباغات، التغيرات الرافعة لطول الموجة والتغيرات الخافضة لطول الموجة وتغيرات الافراط وتغيرات التفريط.

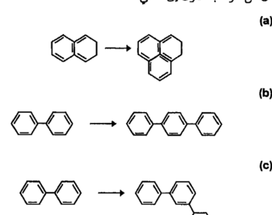
8 ـ أي من أزواج المركبات التالية يحتمل ان يمتص الإشعاع لدى أطوال موجة أطول وبشدة أعظم؟

(a) $CH_2=CHCO_2H$ أو $CH_3CH_2CO_2H$

(b) $CH_3C\equiv C-C\equiv CCH_3$ أو $CH_3CH=CHCH=CHCH_3$

(c) $C_6H_5OCH_3$ أو $C_6H_5CH_3$

9 ـ في الأزواج التالية من المركبات بيّن هل هناك زيادة في امتصاص طول موجة القمة وهل هناك زيادة في شدة الامتصاص لدى الانتقال من المركب الأول إلى الثاني:



(c)

10 ـ لماذا تغير مشعرات الحمض ـ الأساس لونها لدى الانتقال من الحموضة إلى القلوية؟

11 ـ ما هي الآليات التي يمتص بها معقد المعدن الإشعاع؟

العلاقات الكميّة

12 ـ عرف الامتصاص والقدرة على الامتصاص والإصدار والنسبة المئوية للإصدار.

13 ـ عرف معامل الامتصاص ومعامل الامتصاص المولي.

14 ـ لماذا يحتمل أن يكون منحني التعيير خطياً في مجال أوسع من التراكيز لدى طول موجة قمة الامتصاص بالمقارنة مع طول الموجة لدى عتبة منحني الامتصاص.

15 ـ عدد بعض المذيبات التي يمكن استعمالها في فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر، على التوالي. اذكر أية تقييدات لطول الموجة.

16 ـ ما هي نقطة التقاطع المتساوي؟

17 ـ صف وقارن الأسباب المختلفة التي تتسبب في الإنحراف عن قانون بير، ميّز بين الانحرافات الحقيقية والظاهرية.

استعمال الأجهزة

18 ـ صف منابع الإشعاع والكواشف في مناطق فوق البنفسجي والمرئي وتحت الأحمر من الطيف.

19 ـ ميز بين نوعي موحدات اللون (مشتتات الضوء) المستخدمة في المطيافات وعدد مزايا ومساوئ كل نوع.

20 ـ ناقش تأثير عرض الشق على تفريق المطياف والالتزام بقانون بير قارن مع عرض الشق الطيفي.

21 ـ قارن بين طريقة عمل كل من المطياف الوحيد الحزمة والمضاعف الحزمة والمطياف ذي الامتصاص العالي.

22 ـ لديك امتصاص ضعيف في منطقة تحت الأحمر القريبة، لماذا تعمل أجهزة تحت الأحمر القريبة بحساسية مقبولة في هذه المنطقة ؟

23 ـ صف كيفية عمل مقياس طيف ذي شبكة ديود.

24 ـ صف طريقة عمل مقياس الإشعاع. ما هي مزاياه؟

25 ـ بالعودة إلى الشكل 14 ـ 28 ما هو لون المحلول الحمضي والقلوي عند قمة الامتصاص ؟ ما هو لون المرشح الأنسب للتحليل لكل منهما في مقياس لوني بمرشح؟ (يحل المرشح محل كل من الموشور والشق).

التفلور

26 ـ صف مبادىء التفلور. لماذا يكون التفلور أكثر حساسية من قياسات الامتصاص؟

27 ـ ما هي الشروط التي تكون فيها شدة التفلور متناسبة مع التركيز؟

28 ـ صف الأجهزة اللازمة للتحليل بالتفلور.ما هو المرشح الرئيسي والمرشح الثانوي؟

29 ـ اقترح تجربة يمكن بواسطتها تعيين أيون اليود بالتفلور.

المسائل:

طول الموجة/ التواتر/ الطاقة

30 ـ عبر عن طول الموجة 2500 A° بالميكرومتر والنانومتر.

31 ـ حوّل طول الموجة 4000 A° إلى تواتر (Hz) وإلى أعداد موجية (cm^{-1}).

32 ـ إن أكثر مناطق أطوال الموجة استخداماً في تحت الأحمر في التحليل تقع في المجال 2 إلى 15 µm. عبر عن هذا المجال بالأنغسترومات والأعداد الموجية.

33 ـ يسمى المول الواحد من الفوتونات (عدد أفوكادرو من الفوتونات) الإينشتاين احسب بالحريرات طاقة اينشتاين واحد من الإشعاع عند 3000 A°.

قانون بير

34 ـ للعديد من المطيافات سلالم تقرأ إما بالامتصاص او بالنسبة المئوية للإصدار ما هي قراءة الامتصاص عند T 20% و T 80% . ماذا ستكون قراءة الإصدار عند امتصاص يساوي 0.25 و1.00.

35 ـ محلول 20 جزء في المليون من جزيء الـ DNA (مجهول وزنه الجزيئي) المعزول من الايشيريشكية الكولونية، أعطى امتصاصاً قدره 0.80 في خلية 2 سم. احسب معامل امتصاص هذا الجزيء.

36 ـ يمتص مركب وزنه الصيغي 280 مقدار 65.0% من الإشعاع في طول موجة معين في خلية ثخانتها 2 سم وفي تركيز قدره 150 ميكروغرام/مل. احسب معامل الامتصاص المولي لدى طول الموجة هذا.

37 ـ يفاعل التيانيوم مع فوق أكسيد الهيدروجين في 1M من حمض الكبريت لإعطاء معقد ملون. فإذا كان محلول 2.00×10^{-5} M يمتص 31.5 % من الإشعاع عند 415 nm. ماذا سيكون (أ) الامتصاص (ب) الإصدار والنسبة المئوية للامتصاص من أجل محلول 6.00×10^{-5} M؟

38 ـ لمركب ذي وزن صيغي 180 معامل امتصاص قدره 286 سم$^{-1}$ غ$^{-1}$ ل. ما هو معامل امتصاصه المولي.

39 ـ عندما يتفاعل الأنيلين $C_6H_5NH_2$ مع حمض المرّ يعطي مشتقاً معامل امتصاصه المولي 134 سم$^{-1}$ غ$^{-1}$ ل لدى 359 nm. ماذا ستكون قيمة الامتصاص لمحلول 1.00×10^{-4} M للأنيلين المتفاعل في خلية 1 سم؟

القياسات الكمية

40 ـ يمتلك العقار التولبوتامين (وزنه الصيغي = 270) معامل امتصاص مولي يساوي 703 عند 262 nm. تحل حبة واحدة من هذا الدواء في الماء ثم تمدد إلى حجم 2 ليتر. فإذا كان المحلول يبدي امتصاصاً في منطقة فوق البنفسجي UV في 262 nm يساوي 0.687 في خلية 1 سم، ما هو وزن التولبوتامين في الحبة؟.

41 ـ تشكل الأمينات (أسس ضعيفة) أملاحاً مع حمض المر (ثلاثي نترو الفينول)، وتبدي جميع بكرات الأمين قمة امتصاص عند 359 nm بمعامل امتصاص مولي يساوي 1.25×10^4 . يذوب مقدار 0.200 غرام من الأنيلين $C_6H_5NH_2$ في 500 مل من الماء. ويفاعل مقدار 25.0 مل منه مع حمض البيكريك في حوجلة مدرجة حجمها 250 مل. ثم تمدد إلى حجم الحوجلة. يمدد مقدار 10 مل من هذا المحلول إلى 100 مل فيعطي قراءة امتصاص تساوي 0.425 في خلية 1 سم لدى 359 nm ما هي نسبة نقاوة الأنيلين المئوية؟

42 ـ يمكن تعين الفسفور في البول بالمعاملة مع الموليبدنيوم (VI) ثم إرجاع معقد الفسفور موليبدنيوم بحمض أمينوفينول السلفوني لإعطاء اللون الأزرق المميز للموليبدنيوم الذي يمتص عند 690 nm. يفرز مريض مقدار 1270 مل من البول الذي له pH = 6.5 خلال 24 ساعة. عومل مقدار 1 مل من البول بكاشف الموليبدات وحمض أمينونافتول السلفوني ثم مدد المحلول الناتج إلى 50 مل. عوملت سلسلة من المحاليل المعيارية للفسفات بطريقة مماثلة. قيست امتصاصات المحاليل لدى 690 nm إزاء الشاهد نفسه فكانت كالتالي:

المحلول	الامتصاص
1.00 ppm P	0.205
2.00 ppm P	0.410
3.00 ppm P	0.615
4.00 ppm P	0.820
عينة البول	0.625

(آ) احسب عدد غرامات الفسفور التي تفرز يومياً.

(ب) احسب تركيز الفسفات في البول مقدراً بالميلي مول /ل

(جـ) احسب نسبة HPO_4^{2-} إلى $H_2PO_4^-$ في العينة

$K_3 = 4.8 \times 10^{-13}$, $K_2 = 7.5 \times 10^{-8}$, $K_1 = 1.1 \times 10^{-2}$

43 ـ يعين الحديد (II) طيفياً بالتفاعل مع 1.10 فينانثرولين لإعطاء معقد يمتص بقوة عند 510 nm. يحضر محلول والد من الحديد (II) بحل مقدار 0.0702 من كبريتات الحديدي والأمونيوم $Fe(NH_4)_2SO_4.6H_2O$ في الماء في حوجلة مدرجة

حجمها 1 ليتر بإضافة 2.5 مل من H_2SO_4 ثم التمديد إلى حجم 1 ليتر. تحضر سلسلة من محاليل العمل المعيارية بنقل 1 مل و 2 مل و5 مل و10مل من المحلول الوالد إلى حوجلات منفصلة حجم كل منها 100 مل ويضاف لكل منها كلور الهيدروكسيل أمين (محلول) لإرجاع أي حديد (III) إلى الحديد (II) يتبعه إضافة محلول الفينانثرولين ثم التمديد إلى الحجم المعلوم بالماء. يحضر محلول شاهد بإضافة الكواشف بالكميات ذاتها إلى حوجلة حجمها 100 مل والتمديد إلى الحجم المعلوم. تقاس الامتصاصات التالية إزاء الشاهد لدى 510 nm.

المحلول	A
المحلول المعياري 1	0.081
المحلول المعياري 2	0.171
المحلول المعياري 3	0.432
المحلول المعياري 4	0.857
العينة	0.463

ما هو عدد ميلي غرامات الحديد في العينة؟

44 - يعين آزوت النترات في الماء بالتفاعل مع حمض الفينول ثنائي السلفوني ليعطي لوناً أصفر له قمة امتصاص عند 410 nm. جرى تثبيت عينة حجمها 100 مل بإضافة 0.8 مل من H_2SO_4/ل وأضيف لها كبريتات الفضة لترسيب أيون الكلور الذي يتداخل. يرشح الراسب ويغسل (تضاف الغسالة إلى الرشاحة). تعدل حموضة المحلول حتى $pH = 7$ بمحلول NaOH الممدد ثم يبخر حتى بدء الجفاف. يعامل الراسب بـ 2.0 مل من محلول حمض الفينول ثنائي السلفوني ثم يسخن على حمام مائي حار للمساعدة على الذوبان. يضاف مقدار 20 ميلي ليتر من الماء المقطر و6 مل من النشادر إلى المحلول لإعطاء أشد لون ممكن، وينقل المحلول الرائق إلى حوجلة 50 مل ويتم التمديد إلى ذلك الحجم بالماء المقطر. يحضر محلول الشاهد باستخدام الحجوم نفسها من الكواشف السابقة مع البدء بخطوة حمض الفينول ثنائي السلفوني. يحضر محلول نترات معياري بتذويب 0.722 غرام من KNO_3 اللامائي والتمديد إلى 1 ليتر. تجري عملية التعيير بإضافة المحلول المعياري أي بإضافة 1 مل من المحلول المعياري إلى 100 مل من العينة ومتابعة الخطوات السابقة كاملة. وقد حصل علىالقراءات التالية للامتصاص: الشاهد 0.032، العينة 0.270، العينة مع المحلول المعياري 0.854. ما هو تركيز نتروجين النترات في العينة مقدراً بالأجزاء في المليون.

45 - تتفاعل مادتان غير ملونتين A وB لتعطيا معقداً ملوناً AB الذي يمتص لدى 550 nm بمعامل امتصاص قدره 450. يبلغ ثابت تفكك المعقد $6X10^{-4}$. ما هو امتصاص المحلول المحضر بمزج حجمين متساويين من كل من A وB بتركيز 0.01 M لكل من المحلولين في خلية 1 سم، مقيسة عند 550 nm؟

المزائج

46 - تمتص المادتان A وB في فوق البنفسجي. وتبدي A قمة امتصاص عند 267 nm (a = 157) مع كتف ذيلي عند 312 nm (a = 12.6)، وتمتلك B قمة امتصاص عند 312 nm (a = 186) ولا تمتص عند 267 nm. ويبدي محلول من مزيج المادتين امتصاصاً قدره 0.726 و0.544 عند 267 و312 nm على التوالي في خلية 1 سم ما هو تركيز كل من A وB في المحلول بالملغ/ل؟

47 ـ يشكل كل من التيتانيوم (IV) والفاناديوم (V) معقدين ملونين لدى معاملتهما مع فوق أكسيد الهيدروجين في حمض الكبريت 1M. لمعقد التيتانيوم قمة امتصاص عند 415 nm ولمعقد الفاناديوم قمة امتصاص عند 455 nm ويبدي محلول تركيزه $1x10^{-3}$ M من معقد الفاناديوم امتصاصاً قدره 0.400 و0.60 عند 415 nm و455 nm على التوالي؟ أذيب مقدار 1 غرام من خليطة العنصرين ثم عومل المحلول بزيادة من الماء الأوكسجيني ومدد إلى حجم نهائي يساوي 100 مل عين امتصاص المحلول فوجد مساوياً 0.685 عند 415 nm و0.513 عند 455nm ما هي النسبة المئوية لكل من التيتانيوم والفاناديوم في الخليطة.

التفلور

48 ـ اشتق المعادلة 14 ـ 18 التي تربط بين شدة التفلور والتركيز.

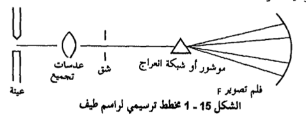
طرائق القياسات الطيفية الذرية
ATOMIC SPECTROMETRIC METHODS

انصب الاهتمام في الفصل 14 على تعيين المواد في محاليلها بالقياس الطيفي، أي امتصاص الجزيئات للطاقة. أما هذا الفصل فيعالج مطيافية الذرات. ونظراً لأن الذرات لا تستطيع الدوران أو الاهتزاز، كما تفعل الجزيئات، لذلك فامتصاص الطاقة هنا لا يترافق سوى بالانتقالات الالكترونية. وبما أن الانتقالات متقطعة (كمومية) لذلك تكون طيوفها المرافقة خطية. وهناك طرق شتى للحصول على ذرات حرة وقياس امتصاصها أو إصدارها للإشعاع. ونقدم في هذا الفصل وصفاً للتقنيات الرئيسة؛ وهي مطيافية الإصدار التي تثار فيها الذرات في قوس الكترونية أو في شرارة، ثم مطيافية إصدار اللهب، التي تثار فيها الذرات باللهب، ومطيافية الامتصاص الذري التي يقاس فيها مقدار الإشعاع الذي تمتصه الذرات في اللهب وهي في حالتها الأرضية. ويتضمن هذا الفصل نقاش أنماط اللهب والتداخلات في مذررات اللهب وغير اللهب والمذررات الكهرحرارية في قياسات الامتصاص الذري الشديدة الحساسية.

15 ـ 1 مطيافية الإصدار: Emmision Spectroscopy

وهي تقنية راسخة وذات فائدة كبيرة في تعيين المكونات اللاعضوية في مختلف أنواع العينات. وأكثر ما تستخدم في التحليل المباشر للعينات الصلبة. يبين الشكل 15 ـ 1 ترسيماً لراسم طيف (spectrograph) نموذجي، ويعتمد هذا النوع من الأجهزة على التصوير في التمييز والتحري.

وتتلخص طريقة عمله بوضع عينة على شكل مسحوق في الكترود من الغرافيت (على شكل كأس) ويمرر فرق كمون عال أو شرارة بينه وبين الكترود مقابل، مما يؤدي الى تبخير العينة وتحويل عناصرها الى بخار ذري مع إثارة مختلف العناصر فيها الى المستويات الالكترونية الأعلى. وبما أن أعمار المستويات المثارة قصيرة لذلك تهبط عائدة الى الحالة الأرضية مصدرة فوتوناً* طاقته hν. ونظراً لوجود العديد من الانتقالات الالكترونية الممكنة، لذلك يقوم كل عنصر في العينة بإصدار عدة أطوال موجة منفصلة من الضوء. يمرر الضوء الصادر خلال شق الى أداة تشتيت هي إما موشور أو شبكة انعراج، ليحلل الى أطوال موجية منفردة.



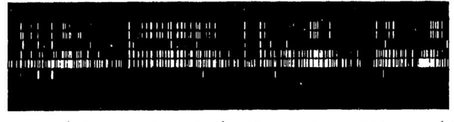
الشكل 15 ـ 1 مخطط ترسيمي لراسم طيف

* على العكس مما يحصل مع الجزيئات المثارة في المحلول، حيث أن احتمال اصطدامها بجزيئات المذيب أو بجزيئات أخرى كبير جداً مقارنة مع الحالة الغازية التي يكون فيها احتمال الاصطدام أقل، وبالتالي يفقد العديد من الذرات طاقة إثارته على هيئة إشعاع كهرمغنطيسي أكثر منه على شكل حرارة.

ويفضل استخدام شبكة الانعراج لأن تشتيتها الخطي يسمح بإجراء تفسير أسهل للطيوف. ونظراً لوجود أعداد كبيرة من الأطوال الموجية يفضل الكشف باستخدام صفيحة حساسة أو فيلم تصوير، ويبدو كل طول موجة صادرة، بعد الإظهار، على شكل خط أسود على الفيلم الحساس. (وهو ما يعادل الصورة السالبة).

يبين الشكل 15 ـ 2 مخطط طيف إصدار نموذجي (بصورة موجبة). ويرى في الصورة عدد كبير من الخطوط التي يصدرها كل عنصر. تعتمد شدة الخطوط على زمن التعريض والتركيز وحجم الحبيبة في المستحلب وشروط إظهار الفيلم. وعلى المستحلب أن يكون حساساً لأطوال الموجات الصادرة التي يقع أغلبها في منطقة فوق البنفسجي. وبسبب صعوبة تعيير الحامل (إذ يؤدي مفعول الحامل الى تغيير الحساسية) وصعوبة تحضير المحاليل المعيارية، واختلاف التبخر من عنصر لآخر في العينة، وعوامل أخرى، فإن تدريج هذه الطريقة من أجل التحليل الكمي ليس بالأمر السهل. ومع ذلك يمكن قياس العديد من العينات بشكل روتيني لتعيين العديد من العناصر، حالما يتم تعيير الطريقة. لذلك فإن استخدام مطيافية الإصدار واسع الانتشار في التحاليل الصناعية الكمية.

> تتألف طيوف الذرات في الحالة الغازية من خطوط حادة، إذ أن الذرات هنا لا تخضع سوى للانتقالات الالكترونية.



الشكل 15 ـ 2 مخطط طيف إصدار نموذجي. يعود الطيف الأسفل للنحاس والثاني، الذي يليه الى الأعلى، للحديد. أما البقية فهي طيوف عينات فلزية. يمثل الشكل صورة (موجبة) تظهر فيها الخطوط البيضاء نيرة على خلفية سوداء.

ولمزيد من الاطلاع على تفصيلات النقاط المذكورة أعلاه، ينصح بالعودة الى مرجع متخصص في مطيافية الإصدار يناقش مفصلاً طرق التحليل الكمي بهذه التقنية. (المرجع 6 في نهاية الفصل).

وحالما يتم تعيير طريقة معينة، تقاس كثافة الخطوط بواسطة مكثاف densitometer باستخدام خط واحد لكل عنصر، والمكثاف هذا ليس إلا مطيافاً ضوئياً يقيس مقدار الضوء «الممتص» من قبل الخط. تربط بعدئذ كثافة الخط بتركيز المعدن في العينة.

وتجد مطيافية الإصدار أوسع تطبيق لها في التحاليل الكيفية نظراً لسهولة إجرائها. ويمكن تحليل عدة عينات على فيلم تصوير واحد كما في الشكل 15 ـ 2، إذ يدور الفيلم، بعد كل تعريض، بذراع متحرك، ليأتي بعد ذلك دور العينة التالية التي يجري رسمها تحت سابقتها مباشرة.

ولتدريج الفيلم أو الصفيحة الحساسة، بالنسبة لطول الموجة والتفريق، يعين دائماً طيف مادة معيارية، من الحديد عادة، مع كل مجموعة عينات. ويستطيع المحلل، الذي يعرف أطوال موجة خطوط طيف الحديد التي تميز بسهولة، أن يوائم بين طيف العينة والطيف المعياري المرسوم على صفحة منفصلة مركبة على "المكثاف". يحتوي الطيف المعياري خطوط العديد من العناصر التي قد يجري التحري عنها. ويسقط المكثاف ويضخم صورة الفيلم على شاشة عرض، ويلاحظ تداخل بعض الخطوط العنصرية مع خطوط العنصر المخمّن في العينة (أو غياب هذه الخطوط) مما يؤكد أو ينفي

وجود ذلك العنصر. ونظراً لطبيعة طيوف الإصدار المعقدة، فمن المتوقع تداخل خطوط بعض العناصر، لذا يفضل التأكد على الأقل من ثلاثة خطوط رئيسية (الأشد كثافة) للعنصر المخمّن. ينبغي، لدى استعمال مطياف الإصدار، وقاية الأعين من الإشعاع فوق البنفسجي الضار. ويجب تجنب النظر مباشرة الى الالكترودات أثناء التشغيل.

مقياس طيف الإصدار كثير الفائدة في التحاليل الكيفية ويمكن بواسطته تعرف ما يزيد عن 60 عنصراً.

15 - 2 مطيافية إصدار اللهب: Flame Emision Spectrometry

من التقنيات المألوفة في الكيمياء السريرية مطيافية إصدار اللهب (FES، كانت تدعى سابقاً قياس ضوء اللهب)* ، وهي، من حيث المبدأ، تشبه مطيافية الإصدار، ولكن منبع طاقة الإثارة فيها هو اللهب. وهو منبع طاقة أضعف بكثير من منبع الإصدار في الطريقة السابقة، لذلك يتصف الطيف بأنه أكثر بساطة لاحتوائه على خطوط طيفية أقل. كذلك العينة تدخل الى اللهب على شكل محلول ولذلك فالتقنية سهلة الاستعمال بشكل كمّي. وتستخدم أنواع متعددة من الحرّاقات المذررة . والأساس فيها أن المحلول يدخل الى اللهب على شكل رذاذ ناعم، لتتحول العينة بآلية غير بسيطة الى بخار ذري. والشكل 15 - 3 يمثل محاولة لتوضيح العمليات الأساسية فيها. إذ يتبخر المذيب مخلفاً الملح اللامائي الذي يتفكك الى ذرات حرة غازية في حالتها الأرضية. يمتص جزء من هذه الذرات الطاقة من اللهب ويرتفع الى حالة الكترونية مثارة. وتصدر هذه الذرات لدى عودتها الى حالتها الأرضية فوتونات ذات أطوال موجية مميزة، يمكن تعيينها بوساطة جملة موحد لون مع كاشف. ولا نحتاج دائماً الى موحد

FES هو نوع من القياس الطيفي للإصدار سهل الاستخدام في القياسات الكيفية للمحاليل.

محلول $CaCl_2$ —الشارقة→ $CaCl_2$ (g) —طاقة التفكك→ Ca° g + $2Ca^{\circ}$ (g)

Ca° —طاقة الإثارة→ $Ca^{\circ *}$ —الإصدار Hv→ Ca°

Ca° —غازات اللهب→ $CaCl_2$ ، CaOH —طاقة الإثارة→ Ca^{*} ، $CaOH^{*}$

Ca° —طاقة التأين→ Ca^{+} —طاقة الإثارة→ $Ca^{+\circ}$

15 - 3 العمليات التي تحصل في اللهب

لون عالي التفريق لأن عدد الخطوط الصادرة محدود نسبياً، وقديكفي استخدام مرشحات تداخل بسيطة، (مثلاً من أجل المعادن القلوية)، وذلك بحسب كبر خلفية اللهب عند طول موجة القياس.

نقيس في إصدار اللهب Ca^{0*}، بينما نقيس في الامتصاص الذري Ca^{0}.

تتناسب شدة الإصدار مباشرة مع تركيز العينة المحللة في المحلول المرذّذ. لذلك يحضر منحني تعيير بين شدة الإصدار والتركيز. وكما هو مبين في الشكل فقد تؤدي التفاعلات الجانبية في اللهب الى إنقاص وفرة الذرات الحرة وبالتالي الإشارة الصادرة. وسنناقش هذه التفاعلات بمزيد من التفصيل عند الحديث عن الامتصاص الذري فيما بعد. وفي بدايات قياس ضوء اللهب، اقتصر الاستعمال على أنواع من اللهب البارد نسبياً فحسب. وسنجد فيما بعد أن ما يثار من أغلب العناصر لا يتعدى كسراً ضئيلاً من كل منها، ويزداد هذا الكسر بازدياد درجة الحرارة. لذلك فقد كان عدد العناصر التي

---

* انظر الفصل 14 للتمييز بين المطيافية والمطيافية الضوئية.

عينت بتقنية مطيافية إصدار اللهب محدوداً، لا سيما أن القليل منها الـذي يصـدر طيوفـاً خطيـة (فـالعديد منهـا يوجـد في اللهب على شكل أنواع جزيئية، بخاصة على شكل أكاسيد، تصدر طيوفاً تمثل عصابات جزيئيـة). وفي المختـبر السـريري يقتصر التحليل الروتيني بمطيافية إصدار اللهب على العناصر القلوية مثـل الصوديـوم والبوتاسـيوم والليثيـوم. أمـا في أنـواع اللهب كأوكسي الاستيلين وأوكسيد الآزوتي - الاستيلين، فيمكن الآن تعيين ما يربو عن 60 عنصراً بتقنية مطيافية إصدار اللهب، وذلك بالرغم من أن كسر الذرات المثارة الذي يقوم بالإصدار يبقى محدوداً. وتتحقق حساسية جيدة لأننـا، كمـا هو الحال في التفلور، من حيث المبدأ نقيس الفرق بين الصفر وإشارة صغيرة ولكنها محدودة، وبالتـالي فالحساسـية محـدودة بحساسية واستقرار الكاشف وباستقرار (مستوى الضجيج) منظومة ترذيذ اللهب.

15 - 3 مطيافية إصدار البلازما: Plasma Emission Spectrometry

ازدادت أهمية استعمال البلازما كمنابع إثارة في الإصدار الذري في السنوات الأخيرة، وتستخدم "مطيافـات البلازمـا المقترنة تحريضياً" inductively coupled plasma (ICP) في المحاليل التي تتضمن تعيين العديد من العناصر. يتسبب تأثير حقل تواتر راديوي على غاز في حادثة تفريغ الشحنة ICP. يجري غاز الأرغون صعوداً في أنبـوب مـن الكوارتـز، يُلـف حولـه وشيعة من النحاس أو ملف حلزوني. وتزود الوشيعة بالطاقة من مولد تواتر راديوي يعمـل بـين 5 الى 75 Mhz باستطاعة قدرها 1 الى 2 كيلوواط، مما يؤدي الى توليد حقل مغنطيسي متغير في الغاز المتدفـق داخـل الوشـيعة. يحـرض هـذا الحقـل تيارات دوامية في الناقل (الغاز) مما يؤدي الى تسخينه. والأرغون عازل في درجة الحرارة العادية لكنه يصبح ناقلاً كهربائياً بالتسخين. ولإطلاق تفريغ ICP، يطبق تفريغ من وشيعة تسلا أو شرارة رائدة Pilot على الأرغون المتدفـق الـذي يشـحن بسرعة معطياً بلازما مستقرة، درجة حرارة اللهب فيها تتراوح بين 9000 - 10000°K.

يتمتع هذا النوع من الإثارة بالعديد من المزايا. فـأولاً تدخـل العينـات محلولـة عـبر مقصـورة المـرذذ، كمـا في مطيافيـة الإصدار، مما يجعل إجراء التحاليل الكمية وتناول العينة أسهل منه في تقنية مطيافية الإصــدار التقليديـة. وتحـل في الأجهـزة الحديثة سلسلة من أنابيب التضاعف الضوئي، مرتبة لدى أطوال الموجة لعناصر محددة (مثـلاً 40 عنصـراً)، محـل الكاشـف ذي فيلم التصوير في مطياف الإصدار، وبذلك يصبح إجراء التحليل الكيميائي لمحلول بغية تعيـين جميـع العنـاصر فيـه أمـراً ممكناً. وتؤدي درجة الحرارة العالية الى إزالة العديد من التداخلات الكيميائية الموجودة في اللهب (انظـر أدنـاه) والى إثـارة معظم العناصر بسهولة ويسر. وتناسب البلازما العناصر المنيعـة (التي تشكل الأكاسيد) كـالبورون والفسـفور واليورانيـوم والتـنغستين، وكذلك العناصر صعبة الإثارة كالتوتياء والكادميوم. وتنافس حدود الكشف في هذه التقنية تلك التي تسود في الامتصاص الذري أو مطيافية إصدار اللهب.

> تسـمح ICP بـالتحليل المتعـدد العناصر للمحاليل.

15 - 4 التوزع بين الحالتين الأرضية والمثارة:

Distribution Between Groung and Excited States

تحسب الوفرة النسبية لكـل مـن الحالـة الأرضيـة (N_0) والحالـة المثـارة (N_e) في درجـة حـرارة لهـب معينـة مـن معادلـة ماكسويل - بولتزمان:

$$\frac{N_e}{N_0} = \frac{g_e}{g_0} e^{-(E_e - E_0)/kT} \quad (1 - 15)$$

حيث g_e و g_0 هما الوزن الإحصائي لكل من الحالة المثارة والحالة الأرضية، و E_e و E_0 هما طاقتا الحالتين المذكورتين على التوالي ($E_0 = h\nu$ عادة تساوي الصفر) و k هو ثابت بولتزمان (إرغة $1.3805 \times 10^{-16}\ K^{-1}$) و T هي درجة الحرارة المطلقة. يمثل الوزن الإحصائي احتمال أن يكون الالكترون ثاوياً في سوية طاقة معينة، ويمكن تعيينه بحسابات الميكانيك الكمومي. ارجع الى المسألة 21 كمثال عن هذه الحسابات*.

يلخص الجدول 15 ـ 1 نسب الوفرة النسبية لعدد محدد من العناصر في 2000 و $3000\ K^0$. ويبدو أنه حتى من أجل العنصر السهل الإثارة كالصوديوم فإن وفرة الحالة المثارة ضئيلة. وتحتاج عناصر أطوال الموجة الأقصر (طاقة أعلى، $h\nu$) الى طاقة إثارة أكبر بكثير وهي تبدي حساسية منخفضة في تقنية مطيافية إصدار اللهب حيث لا تتجاوز درجات الحرارة $3000\ K^0$، بينما تظهر العناصر المصدرة لأطوال الموجة الأعلى حساسية أفضل. ويكون قياس ذرات الحالة الأرضية، كما في الامتصاص الذري الذي سيرد بعد قليل، أقل اعتماداً على طول الموجة أو على العنصر. ويتبين لنا من الجدول 15 ـ 1 أن كسر الذرات المثارة شديد الاعتماد على درجة الحرارة، بينما يكون الكسر في الحالة الأرضية ثابتاً عملياً، (لأن حوالي 100٪ من الذرات يكون ثاوياً هناك في كل درجات الحرارة).

> توجد جميع الذرات الغازية تقريباً في حالتها الأرضية ويبقى الإصدار الذري حساساً للسبب ذاته الذي درسناه في التفلور، ولا نحتاج لقياس تناقص ضئيل في الإشارة (بما لها من ضجيج) كما في الامتصاص.

الجدول 15 ـ 1 قيم N_e / N_0 من أجل خطوط الرنين المختلفة

الخط/ nm	N_e / N_0 2000 K	N_e / N_0 3000 K
Na 589.0	9.9×10^{-6}	5.9×10^{-4}
Ca 422.7	1.2×10^{-7}	3.7×10^{-5}
Zn 213.8	7.3×10^{-15}	5.4×10^{-10}

ونقيس في طرق إصدار اللهب توزع الحالة المثارة، أما في طرق الامتصاص الذري (أدناه) فنقيس توزع الحالة الأرضية. ونظراً للتفاعلات الكيميائية التي تجري في اللهب، فالفروق بين حساسيات إصدار اللهب والامتصاص الذري فوق 300 ن م، هي عملياً دون ما هو متوقع من توزيع بولتزمان. فمثلاً يتفاعل العديد من العناصر جزئياً مع غازات اللهب لتشكيل أوكسيد المعدن أو هيدروكسيده، الأمر الذي ينقص التوزع الذري بالتساوي في أي من الطريقتين ويعتمد على درجة الحرارة بالتساوي في أي منهما أيضاً.

15 ـ 5 مطيافية الامتصاص الذري الضوئية: Atomic Absorption Spectrophotometry

إن مطيافية الامتصاص الذري الضوئية (AAS) هي من أكثر التقنيات ارتباطاً بمطيافية إصدار اللهب، لأن كليهما يستخدم اللهب أداة للتذرير. نناقش هنا العوامل المؤثرة في الامتصاص، وسنقوم بمقارنة تقنية الامتصاص الذري مع تقنية طيف اللهب بسبب ارتباطهما الوثيق.

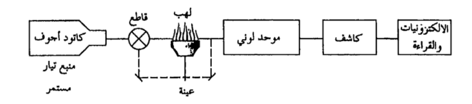
* يعطى الوزن الإحصائي بالكمية 2J+1، حيث J هو اقتران راسّل ـ ساوندرز ويساوي L+S أو L-S، L هو العدد الكمي الكلي للعزم الزاوي المداري ممثلاً بالسلاسل (S) حاد و (P) رئيسي، و (D) منتشر و (F) أساس (L = 0، 1، 2، 3 على التوالي)، و (S) هو السبين (½ ±). وتعطى المعلومات على شكل حدود مرمّزة $N^{M}L_{j}$، حيث N هو العدد الكمي الرئيسي و M هو التضاعف. مثلاً يحسب الانتقال نسبة لخط الصوديوم 589.0 ن م، بحذف N العدد الكمي الرئيسي فنجد أنه $^2S_{½} - {}^2P_{½}$ و $g_e/g_0 = [2(½)+1] / [2(½)+1] = 2/2 = 1$.

المبادىء: Principles

يشرق محلول العينة ضمن لهب كما في تقنية مطيافية إصدار اللهب، ويتحول عنصر العينة الى بخار ذري، حيث يحتوي اللهب عندئذ على ذرات ذلك العنصر. وتثار بعض الذرات حرارياً باللهب ولكن أغلبها يبقى بالحالة الأرضية. يمكن لذرات الحالة الأرضية هذه أن تمتص الإشعاع الذي يعطيه منبع خاص مصنوع من العنصر (انظر بحث "المنابع"). إن أطوال موجات الإشعاع الذي يعطيه المنبع هي ذاتها التي تمتص من قبل الذرات في اللهب.

تماثل مطيافية الامتصاص الذري الضوئية من حيث المبدأ مطيافية الامتصاص الضوئي التي سلف وصفها في الفصل السابق. يتبع الامتصاص قانون بير، الذي ينص على أن الامتصاص يتناسب مباشرة مع طول المسار في اللهب ومع تركيز البخار الذري فيه. ويصعب تعيين أي من هذين المتحولين، ولكن بالإمكان الحفاظ على طول المسار ثابتاً ويكون تركيز البخار الذري متناسباً مباشرة مع تركيز العينة في المحلول المدروس.

يطبق قانون بير في الامتصاص الذري.



الشكل 15 ـ 4 مخطط ترسيمي لجهاز امتصاص ذري

وتستند الطريقة الى تحضير منحني تعيير بين تركيز المحلول والامتصاص. ولعل السيئة الكبيرة لتقنية الامتصاص الذري، كما سوف نرى، أنه ينبغي استخدام منبع مختلف لكل عنصر يطلب تحليله.

التجهيزات: Instrumentation

تتطلب تقنية مطيافية الامتصاص الذري الضوئية، كما في تقنية مطيافية الامتصاص الضوئي النظامي، منبعاً ضوئياً، وخلية (اللهب) وموحد لون، وكاشفاً. يوضع اللهب بين المنبع وموحد اللون ويبين الشكل 15 ـ 4 مخططاً ترسيمياً لمطياف امتصاص ذري ضوئي، ثنائي الحزمة يقيس النسبة P_0 / P. ترسل حزمة المنبع بالتناوب الى اللهب وحوله بالقطاعة chopper. يقوم الكاشف بقياسهما بالتناوب ويعرض لوغارتم النسبة الناتجة. يولف مضخم الكاشف بحيث لا يتلقى سوى الإشعاع المعدّل وفقاً لتواتر القطاعة، وهكذا يتم تمييز الإشعاع المستمر الذي يصدره اللهب.

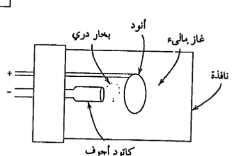
وفيما يلي وصف لمختلف مكونات مطياف الامتصاص الذري:

1 ـ المنابع: Sources يتطلب الامتصاص الذري منبعاً خطياً حاداً لأن خط الامتصاص ضيق جداً، لا يتجاوز عرضه عشر الأنغستروم أو دون. ونظراً لأن هذا الخط شديد الضيق، فلا يُمتص من الإشعاع الذي يمرره الشق من منبع مستمر ولا يصل الى الكاشف، إلا النزر اليسير.

ويقتصر نوع المنبع المستعمل على "مصباح الكاثود الأجوف". وهو منبع ذو خط حاد يصدر أطوال موجة محددة (وحيدة اللون بشكل أساسي)، ويوضح الشكل 15 ـ 5 بنية المصباح الأساسية. وهو يتألف من كاثود اسطواني أجوف مصنوع من العنصر المراد قياسه، أو من خليطة منه، ومن أنود من التنغستين يحيط به أنبوب من زجاج ينتهي بنافذة من

الكوارتز، لأن الخطوط المعنية تقع عادة في منطقة فوق البنفسجي. ويملأ الأنبوب تحت ضغط مخفف بغاز خامل كالأرغون أو النيون. يطبق جهد (فرق كمون) عال عبر الألكترودين مما يؤدي الى تأين ذرات الغاز لدى الأنود. تتسرع هذه الأيونات الموجبة باتجاه الكاثود السالب، وعندما تصطدم بالكاثود تتسبب في اقتلاع بعض ذراته وتبخيرها. تثار ذرات المعدن المتبخرة الى مستويات طاقة الكترونية أعلى بالاصطدام المستمر مع الأيونات الغازية العالية الطاقة. ولدى عودة الالكترونات الى الحالة الأرضية، تصدر خطوط العنصر المميزة. كذلك يصدر منها خطوط الغاز المالىء للمصباح، ولكنها عادة بعيدة عن خطوط العنصر لذلك لا تتداخل في تعيينه.

يستعمل منبع ذو خط حاد في AAS. يصدر المنبع خطوط العنصر المراد قياسه. وتملك هذه الطاقة اللازمة تماماً للامتصاص من قبل ذرات عنصر العينة المحللة.



الشكل 15 - 5 تصميم مصباح الكاثود الأجوف

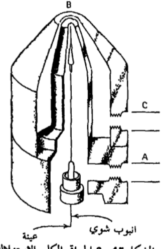
تمرر هذه الخطوط عبر اللهب، وتمتص بعضاً منها من قبل العنصر المقيس لأنها تمتلك مقدار الطاقة المناسبة تماماً (طول الموجة المناسب) مما يؤدي الى الانتقالات الالكترونية المتقطعة. وإن الخط الممتص الأقوى، غالباً ولكن ليس دائماً، هو الخط الموافق للانتقال الالكتروني من الحالة الأرضية الى الحالة المثارة الأدنى. ويسمى "خط التجاوب resonance line". والخطوط التي يعطيها مصباح الكاثود الأجوف أضيق من خط الامتصاص للعنصر الموجود في اللهب بسبب توسع خط الامتصاص في درجات الحرارة والضغط الأعلى للهب. وهكذا يمتص عرض خط المنبع بالكامل. ويتحقق بوجود منبع مستمر، مزيد من النوعية في التحديد لأن العنصر ذا خط الامتصاص، الواقع حيثما كان ضمن عرض الشق الطيفي، سيمتص جزءاً من إشعاع المنبع. على كل حال، لن يمتص خط منبع طالما أن خطوط امتصاص العنصر لا تتراكب معه. وهناك بضعة أمثلة يحصل فيها تراكب الخط مع خطوط عناصر مغايرة.

ومن الممكن أحياناً استخدام خليطة من عدة عناصر في صناعة الكاثود الأجوف، وفي هذه الحالة تصدر خطوط جميع العناصر. ويسمى هذا النوع بالمصابيح المتعددة العناصر ويمكن استخدامها عادة كمنبع لعنصرين أوثلاثة. وقد يكون لها عمر نصف أقصر من المصابيح الوحيدة العنصر نظراً للتبخر الانتقائي (التقطير) لواحد من العناصر من الكاثود مع ترسب البخار على جدران المصباح.

2 ـ الحراقات: Burners هناك نوعان أساسيان من الحراقات ـ الشراقات aspirator - burner في الامتصاص الذري. النوع الأول هو الحراق الكلّي الاستهلاك total consumption burner الموضح في الشكل 15 ـ 6. يمزج غازا الوقود والمؤكسد (الداعم) ويحدث الحرق عند ذؤابة الحراق. تسحب العينة الى اللهب «بمفعول فينتوري» بوساطة الغاز الداعم. يتسبب الغاز بإحداث فراغ جزئي فوق الأنبوبة الشعرية دافعاً العينة الى أعلى الأنبوبة، ثم يتفرق الى رذاذ دقيق لدى

الذؤابة حيث تمتزج الغازات اضطرابياً وتحترق. وهذه هي عملية التسديم (Nebulization) الاعتيادية* . ويدعى الحراق بالكلي الاستهلاك لأن العينة المسحوبة تدخل بالكامل الى اللهب.

أما النوع الثاني، وهو المستخدم في معظم الأجهزة التجارية، فهو حراق المقصورة (الحجيرة) مسبقة المزج premix chamber burner، الذي يدعى أحياناً "حراق التدفق الصفيحي laminar-flow burner" الذي يوضحه الشكل 15 - 7. يمزج غاز الوقود والغاز الداعم في المقصورة معاً قبل دخولهما رأس الحراق (خلال شق) واحتراقهما. ويشرق



الشكل 15 - 6 الحراق الكلي الاستهلاك

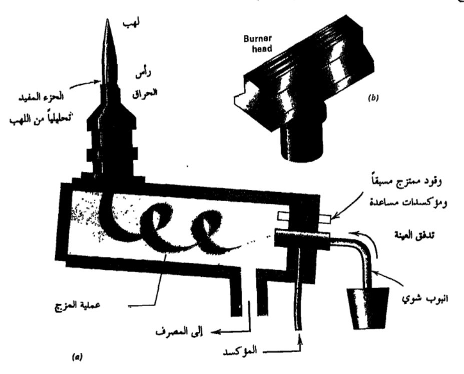
A. تدفق المؤكسد B. المزج السطحي C. تدفق الوقود

هنا محلول العينة أيضاً «بمفعول فينتوري» عبر أنبوب شعري باستخدام الغاز الداعم لعملية الشرق. تتكاثف القطرات الكبيرة وتسحب الى خارج المقصورة. أما القطرات الصغيرة الباقية فتمتزج مع الغازات وتدخل اللهب. تبلغ نسبة القطرات المتكاثفة 90٪، ولا يبقى سوى 10٪ لتدخل اللهب. ولكل من النوعين حسناته وسيئاته. فالحراق الكلي الاستهلاك يستعمل كامل العينة المشروقة ولكن طول مساره أقصر ويبقى العديد من القطرات الأكبر في اللهب دون تبخر. وقد تتبخر هذه القطرات الأكبر جزئياً، مخلفة جسيمات صلبة في مسار الضوء، مما يؤدي الى تبعثر الضوء الذي يعطي الامتصاص. ان امتصاص العينة، أي وفرة البخار الذري، أكثر اعتماداً على سرعة تدفق الغازوارتفاع العينة الملاحظة في اللهب مما هي في الحراق المسبق المزج. وستتأثر، الى حد كبير، كفاءة التذرير (إنتاج البخار الذري) بكثافة العينة في هذا النوع من الحراقات. ومع ذلك يمكن استعمال الحراق الكلّي الاستهلاك لشرق العينات العالية اللزوجة وذات المحتوى العالي من الصلب كالبول والمصل غير الممددين. كذلك يمكن استخدام هذا النوع في معظم أنواع اللهب، في كل من اللهب ذي سرعة الاحتراق العالية والمنخفضة (انظر أدناه).

أما الحراق المسبق المزج فيقتصر استعماله على اللهب ذي سرعة الاحتراق المنخفضة، وبالرغم من ضياع قسم كبير من العينة المشروقة في الحراق المسبق المزج، فإن كفاءة تذرير (كفاءة إنتاج البخار الذري) جزء العينة الذي يدخل اللهب أكبر، ذلك لأن القطرات أكثر دقة، كما أن طول المسار أكبر. ويتشابه النوعان من حيث الحساسية في أغلب الحالات.

* نتحدث، في الامتصاص الذري، عادة عن "التذرير" ونعني به عملية الحصول على بخار ذري. ينبغي عدم إساءة فهمها على أنها عملية "تسديم".

يتصف الحراق المسبق المزج باشتعال هادىء بينما يكون اشتعال الحراق الكلي الاستهلاك صاخباً. تستعمل معظم الأجهزة التجارية الحراقات المسبقة المزج مع خيار باستعمال النوع الآخر من الحراقات الكلية الاستهلاك. ومن الأنماط الشائعة للحراق المسبق المزج « الحراق الجزعي boling »، وهو رأس حراق ثلاثي الشقوق يعطي لهباً أكثر اتساعاً وأقل تشويشاً للاشعاع المار خلاله لدى أطراف اللهب (انظر 15 ـ 7).



الشكل 15 ـ 7 الحراق المسبق المزج

a. المسدّم (Nebulizer) والمقصورة والحراق b. رأس الحراق

يمكن فتل هذا النوع بسهولة أكبر من غيره، ولا بد من توخي الحذر في المغالاة في تسخينه عند استخدام المذيبات العضوية.

3 ـ **أنواع اللهب: Flames** يضم الجدول 15 ـ 2 أنواع اللهب الرئيسة المستخدمة في مطيافية الامتصاص الذري والإصدار سوية مع درجات حرارة احتراقها الأعظمية. إن أكثر أنواع اللهب استعمالاً في الامتصاص الذري هو لهب الهواء ـ أستيلين ولهب أوكسيد الآزوتي ـ أستيلين في الحراق المسبق المزج. وليس من حاجة الى النوع الثاني من اللهب ذي درجة الحرارة المرتفعة، إذ قد يكون ضاراً، في كثير من حالات الامتصاص الذري، لأنه يتسبب بتأين الذرات الغازية (انظر أدناه)، ولكنه كبير الفائدة عند تحليل العناصر التي تميل الى تشكيل أكاسيد ثابتة حرارياً في لهب الهواء ـ أستيلين (العناصر "النارية"). ويمتص لهب الهواء ـ أستيلين وغيره من أنواع لهب الفحوم الهيدروجينية جزءاً كبيراً من الإشعاع لدى طول موجة أدنى من 200 nm، ويفضل، في هذه المنطقة من الطيف، استخدام لهب أرغون ـ هيدروجين محمول على هواء (entrained) للحصول على قوة كشف أعظمية. إن اللهب السابق وهو لهب عديم اللون يكون الهواء فيه هو الغاز المؤكسد. ويستخدم في تحليل عناصر كالزرنيخ (193.5 nm) والسيلينيوم (179.0 nm) بعد

فصلهما من محلول العينة بالتطاير علـى شـكل هيدريـدات (AsH_3 و H_2Se) وإمرارهمـا في اللهـب. وهـذا ضـروري لأن اللهب البارد أكثر عرضة للتداخلات الكيميائية من أنواع اللهب الأخرى (انظر المقاطع التالية).

الجدول 15 ـ 2 درجات حرارة الاحتراق وسرعات أنواع اللهب الشائعة

مزيج اللهب	السرعة العظمى للهب , cm/s	درجة الحرارة القصوى, °C
هيدروجين ـ أوكسجين	—	2677
هيدروجين ـ هواء	—	2045
بروبان ـ هواء	—	1725
بروبان ـ أوكسجين	—	2900
استيلين ـ هواء	160	2250
استيلين ـ أوكسجين	1130	3060
استيلين ـ أكسيد الآزوتي	180	2955
هيدروجين ـ ارغون ـ هواء حامل	—	1577

ويفضل استخدام لهب أوكسيد الآزوتي ـ الأستيلين في هـذه المنطقة من الطيف عند وجود خطر التداخل، إذ أن امتصاص اللهب ضئيل نسبياً عند أطوال موجة أقصر.

أما في مطيافية إصدار اللهب، فنحتاج الى لهب حار لتحليل عدد كبير من العناصر، ويستخدم لهب الأوكسجين ـ الأستيلين (أوكسي أستيلين) أو لهب أوكسيد الآزوتي ـ أستيلين. وللهب الأوكسي أستيلين سرعة احتراق عالية تمنع من استعماله في الحراق المسبق المزج التقليدي.وبسبب درجة حرارة احتراقه العالية لا بد من استخدام رأس حراق من الفولاذ غير الصدىء الثخين الخاص لتجنب الانصهار. ويفضل عند تحليل العناصر السهلة الإثارة، كالصوديوم والبوتاسيوم، استخدام لهب الهواء ـ البروبان (البارد)، أو لهب آخر مماثل، وذلك بسبب التأين المنخفض لهذه العناصر في مطيافية إصدار اللهب.

أكثر أنواع اللهب شيوعاً في AAS هو هواء ـ أستيلين. أما لهب الأستيلين ـ أوكسيد الآزوتي فهو الأفضل مع المعادن المنيعة.

التداخلات: Interferences

تقع التداخلات في ثلاثة ضروب، طيفي، وكيميائي، وفيزيائي. سنناقش كلاً منها بإيجاز ونشير الى تأثيراتها النسبية في قياسات الامتصاص والإصدار.

1 ـ التداخلات الطيفية: Spectral Interferences يحصل التداخل الطيفي في التحاليل المنجزة بطريقة الإصدار، عندما يقع خط إصدار مختلف أو عصابة إصدار جزيئية بجوار الخط الذي يصدره العنصر قيد الاختبار، ولا يستطيع الموحد اللوني التفريق بينهما. والخطر الأكبر يأتي من الإصدار الجزيئي، كالذي يصدر عن أكاسيد العناصر الأخرى في العينة. ويحصل تداخل مشابه في الامتصاص الذري إذا جرى استخدام جهاز DC، ولكنه يزول باستخدام جهاز AC. أما إذا كان الجزيء أو العنصر قادراً على امتصاص إشعاع المنبع فسيحصل تداخل إيجابي في الامتصاص الذري. ويكون هذا الخطر أصغرياً في المنابع الخطية ولكنه ليس معدوماً.

يتسبب كل من تبعثر الضوء أو الامتصاص الذي تقوم به الجسيمات الصلبة أو قطرات المذيب المتكاثفة أو الجسيمات الجزيئية في اللهب، كل ذلك يتسبب بتداخل إيجابي في مطيافية الامتصاص الذري. ويعد هذا مشكلة لا سيما في أطوال الموجة الأقصر من 300 nm عند العمل بالمحاليل ذات المحتوى العالي من الملح، ذلك لأن تخليص الملح من الاستحلال قد لا يكون كاملاً أو لأن جزيئاته تتفكك الى ذرات. ويمكن تصحيح امتصاص الخلفية هذه بقياس امتصاص خط قريب من خط امتصاص العنصر قيد الاختبار شريطة ألا يمتص من قبل العنصر نفسه. وبما أن التداخل يحصل عبر عصابة من أطوال الموجة، فسيكون الامتصاص، بشكل أساسي، هو ذاته على مسافة عدة أنغسترومات من خط التجاوب.

يجب إجراء القياس على بعد حزمتين على الأقل (انظر الفصل 14) من خط الامتصاص. ويمكن أن يكون الخط المستعمل للتصحيح هو خط الغاز المالئ الصادر عن مصباح الكاثود الأجوف أو خطاً «لا تجاوبياً» للعنصر لا يمتص، أو خطاً مجاوراً يصدره مصباح كاثود أجوف آخر. وينبغي شرق محلول العنصر المقيس دائماً للتأكد من أنه لا يمتص خط تصحيح الخلفية. وتقتضي هذه التقنية إجراء قياسين مختلفين على العينة.

يمكن إجراء تصحيح الخلفية من أجل العصابة العريضة في منطقة الـ UV أيضاً (حيث تمتص جميع العناصر وتتفاقم مشكلة امتصاص الخلفية) باستخدام منبع هيدروجين أو ديتيريوم مستمر. أما في المرئي فيكفي استخدام منبع تنغستين مستمر. يولف الموحّد اللوني على طول موجة خط التجاوب نفسه، ويفترض أن امتصاص الخط الحاد للمنبع المستمر من قبل العنصر المقيس مهمل بالمقارنة مع الخلفية عبر عرض عصابة موحّدي اللون، وبالتالي يمكن ببساطة طرح امتصاص المنبع المستمر من امتصاص خط التجاوب لمصباح الكاثود الأجوف. وهذا هو الأساس في مصححات الخلفية الآلية المتوافرة في الأجهزة التجارية. إذ تقوم مرآة بتمرير إشعاع مصباح الكاثود الأجوف والإشعاع المستمر بالتناوب، ويقاس امتصاص كل منهما، ويطرح امتصاص المنبع المستمر من امتصاص مصباح الكاثود الأجوف، آلياً، للحصول على محصلة امتصاص الخط الحاد من قبل العنصر المقيس، لذلك لا نحتاج إلا لإجراء قياس واحد.

2 ـ تداخل التأين: Ionization Interference يتأين قسم لا يستهان به من المعادن القلوية والقلوية الترابية وعناصر أخرى في اللهب الحار. وبما أننا نقيس الذرات غير المؤينة، لذلك فإن هذا التأين يؤدي الى إنقاص إشارة الامتصاص أو الإصدار. وليس هذا بحد ذاته خطيراً، باستثناء أن الحساسية والخطية تتناقصان. ولكن وجود عناصر أخرى سهلة التأين في العينة ستضيف الكترونات حرة الى اللهب وبالتالي ستؤدي الى إعاقة تأين العنصر المدروس، والى تعزيز الإصدار أو الامتصاص وبالتالي التداخل الإيجابي. ويجري التغلب على تداخل التأين بسهولة، إما بإضافة الكمية ذاتها من العنصر المتداخل الى المحاليل المعيارية، أو بإضافة كميات زائدة منه الى كل من العينة والمحلول المعياري لجعل التعزيز ثابتاً. ويكشف عن التأين بملاحظة أن منحني التعيير ينزاح إيجابياً أو يبدي انحناءً للأعلى مع ازدياد التركيز، وذلك لأن كسر الجزيئات المتأين يكون أصغر في التراكيز المنخفضة.

يكبح التأين بإضافة محلول عنصر أسهل تأيناً، كالبوتاسيوم أو السيزيوم.

3 ـ تشكل مركبات منيعة: Refractory Compound Formation قد يحتوي محلول العينة على مادة كيميائية، أنيون عادة، تشكل في اللهب مركباً منيعاً (مقاوماً للحرارة) مع العنصر المقيس. فمثلاً تعطي الفسفات التي تتفاعل مع الكالسيوم في اللهب مركب بيرو فسفات الكالسيوم $Ca_2P_2O_7$. ويتسبب هذا في خفض الامتصاص لأن الكالسيوم لا يمتص خطه التجاوبي إلا إذا كان في حالته الذرية. ويمكن عادة إنقاص هذا النوع من التداخل أو إزالته كيميائياً. ففي المثال السابق يمكن إضافة مقدار زائد (1٪ ca) من كلور السترونسيوم أو نترات اللانثانيوم الى المحلول. يفضل

السترونسيوم أو اللانثانيوم المضاف الاتحاد مع الفسفات مانعين بذلك اتحادها مع الكالسيوم. ويمكن بطريقة بديلة إضافة تركيز عال من EDTA الى المحلول لتشكيل مركب متمخلب مع الكالسيوم، مما يمنع اتحاده مع الفسفات، ويتفكك المركب الناتج في اللهب ليعطي بخار الكالسيوم الحر. تحصل هذه الأنواع من التداخلات في كل من مطيافيتي الامتصاص الذري وإصدار اللهب، ويمكن أيضاً التخلص منها باستخدام لهب أوكسيد الآزوتي ـ أستيلين ذي درجة الحرارة العالية. وتظهر مشكلة صعبة عندما تتفاعل عناصر العينة مع الغازات الموجودة في اللهب. فالعناصر المنيعة كالألومينيوم والتيتانيوم والموليبدنيوم والفاناديوم، تتفاعل مع O و OH في اللهب وتعطي أكاسيد وهيدروكسيدات معدنية ثابتة، لا يمكن تفكيكها إلا باستخدام لهب ذي درجة حرارة عالية. والعديد من هذه العناصر لا يبدي سوى امتصاص أو إصدار محدود في لهب الهواء ـ الأستيلين التقليدي، لذا يُصار الى استخدام لهب أوكسيد الآزوتي ـ أستيلين عند تحليل هذه العناصر. ويستخدم اللهب عادة في الحالة المرجعة (غني بالوقود)، إذ توجد في اللهب، في هذه الحالة، منطقة تفاعل ثانوية حمراء واسعة. وتنشأ هذه المنطقة الحمراء من وجود CN و NH وأنواع أخرى من الزمر المرجعة القوية.وتؤدي هذه (أو يؤدي غياب الأنواع المحتوية على الآوكسجين) بالإضافة الى درجة حرارة اللهب العالية، الى تفكيك الأكاسيد المنيعة أو منع تشكلها وبالتالي تشكل بخار العنصر الذري. وكذلك يفيد لهب الأوكسي أستيلين الغني بالوقود في مطيافية إصدار اللهب في تحليل المعادن التي تشكل أكاسيد أحادية.

4 ـ التداخلات الفيزيائية: Physical Interferences تعد معظم العوامل التي تؤثر في كل من سرعة إدخال العينة الى الحراق وفي كفاءة التذرير تداخلات فيزيائية. وتتضمن هذه عوامل مثل التغير في سرعات تدفق الغاز وتغيرات لزوجة العينة بسبب تغيرات درجة الحرارة أو المذيب ونسبة المواد الصلبة العالية في العينة وتغيرات درجة حرارة اللهب. ويمكن أخذ هذه التغيرات بالحسبان بإجراء تعيير دوري. وتتمتع بعض الأجهزة بالمقدرة على استعمال معيارات داخلية تعدل جزئياً تأثير تغيرات هذه العوامل (انظر أدناه).

استعمال المذيبات العضوية: Use of Organic Solvents

يؤدي استعمال المذيبات العضوية الى ازدياد كفاءة التذرير لإعطاء البخار الذري في اللهب. ويرجع هذا الازدياد الى العديد من الأسباب المعقدة، منها ازدياد سرعة الشرق، والقطيرات الأنعم، وازدياد كفاءة تبخير أو احتراق المذيب. فالحساسية عموماً تزداد ثلاثة أضعاف بإضافة مذيب عضوي كالأسيتون الى المحلول ولكن المشكلة تكمن في أن إضافة المذيب القابل للامتزاج تمدد محلول العينة وتؤدي الى ضياع الفائدة المرجوّة. لذلك تستخدم عادة تقنية الاستخلاص بالمذيب للحصول على زيادة في الحساسية. يتضمن الفصل 16 نقاشاً مفصلاً لتقنية الاستخلاص بالمذيب. تعتمد هذه الطريقة على استخلاص المعدن من المذيب المائي بمذيب عضوي، وذلك على شكل مركب متمخلب معتدل الشحنة. ثم يشرق الطور العضوي المحتوي على المعدن الى اللهب. وتتصف هذه الطريقة بعدة مزايا، منها فصل العنصر المقيس عن حامل العينة الإجمالي مما يؤدي الى إزالة التداخلات المحتملة. ويؤدي وجود العنصر في الطور العضوي النقي الى كفاءة تذرير أعظمية، مما يسمح بتعزيز الإشارة عشرة أضعاف ما كانت عليه من أجل تركيز معين. كما أن العنصر المقيس يمكن تركيزه بهذه التقنية باستخلاصه بحجم صغير من المذيب العضوي، وقد تبلغ زديادة التركيز 10 ـ 100 ضعفاً. ويعد المذيب مثل آيزو بوتيل كيتون (MIBK) واحداً من أفضل المستخلصات الملائمة للشرق الى اللهب. ويشترط، عند استخدام المذيبات العضوية، أن يكون اللهب من النوع المؤكسد (الفقير بالوقود) لضمان احتراق المذيب العضوي في اللهب.

تتذرر المذيبات العضوية بكفاءة أعلى. ويستعمل الاستخلاص بالمذيب عادة للحصول على العناصر المقيسة في وسط عضوي وتركيزها. انظر الفصل *16*.

تحضير العينة: Sample Preparation

لا يحتاج تحضير العينة في تقنية اللهب أو البلازما الى كثير من الجهد. فطالما أن عوامل التداخل الكيميائية والفيزيائية غير موجودة، فكل ما يلزم هو الحصول على العينة بشكل محلول. وبما أن محتوى العينة سيتفكك في اللهب الى بخار عنصري حر، لذلك فلا أهمية للشكل الكيميائي الذي توجد عليه العناصر المحللة في العينة. وهكذا يمكن تعيين عدة عناصر في الدم والبول ومائع النخاع الشوكي والموائع الحيوية الأخرى بالشرق المباشر للعينة. وقد يتطلب الأمر تمديد العينة بالماء لمنع انسداد الحراق.

وينبغي التنوية بضرورة المضاهاة بين حامل العينة وحامل العينة المعيارية. فلدى تعيين الرصاص في البنزين يجب استخدام محاليل معيارية من البنزين وليس من الماء.

ويتحقق التغلب على التداخلات الكيميائية عادة، ببساطة، بإضافة محلول كاشف مناسب (أو التمديد به). فالمصل يمدد بنسبة 20:1 بمحلول EDTA لتعيين الكالسيوم، وذلك لمنع تداخل الفسفات. ويضاف الصوديوم والبوتاسيوم بتركيز مساوٍ لما في المصل الى محاليل الكالسيوم المعيارية لمنع تداخلات التأين.

وإذا أجريت على العينة تقنية الاستخلاص بالمذيب، فيجب توخي الحذر من وجود أنيون يمنع الاستخلاص. فمثلاً يستخدم معقد الكالسيوم - EDTA عادة في معالجة التسمم بمعدن ثقيل. وقد يؤدي وجود هذا المركب في البول الى إعاقة الاستخلاص بالمذيب لبعض مركبات المعادن المخلبية، كمتمخلبات أيون الرصاص، التي تشكل معقداً ثابتاً مع الـ EDTA*. ويكون من الضروري في مثل هذه الحالات تهضيم العينة بالحمض أو ترميدها للتخلص من المكونات العضوية المتداخلة. وإذا كان بالإمكان شرق العينة مباشرة فلا يؤدي وجود الـ EDTA الى تداخل.

أوردنا في المرجع 7 في نهاية هذا الفصل مراجعة لتطبيقات مطيافية الامتصاص الذري في تحليل العينات الحيوية. ويشيع استعمال هذه التقنية لتعيين المعادن في الموائع الحيوية والنسج والعينات البيئية كالماء والهواء وفي الصحة المهنية ونواحي السلامة. وهناك قلة من التطبيقات الروتينية الموصوفة لمطيافية إصدار اللهب في العينات الحيوية، باستثناء المعادن القلوية والقلوية الترابية، ولكن في كثير من الحالات، تبقى طريقة تحضير العينة مماثلة لتلك المستخدمة في مطيافية الامتصاص الذري.

قابلية الكشف النسبية لكل من الامتصاص الذري ومطيافية إصدار اللهب:

Relative Detectabilities of Atomic Absorption and Flame Emission

يضم الجدول 15 ـ 3 بعض حدود الكشف الممثلة، لمختلف العناصر، بالامتصاص الذري وبمطيافية إصدار اللهب. وينبغي التمييز هنا بين الحساسية وحدود الكشف في الامتصاص الذري.

الجدول 15 ـ 3 حدود الكشف الممثلة في كل من الامتصاص الذري (AAS) ومطيافية إصدار اللهب (FES)

العنصر	طول الموجة nm	حد الكشف	
		AAS [a]	FES [b]
Ag	328.1	0.001(A)	0.01
Al	309.3	0.1(N)	
	396.2		0.08

* إن مركبات الـ EDTA المتمخلبة مشحونة، ويشترط في المعقدات كي تنحل في المذيبات العضوية أن تكون معتدلة الشحنة (انظر الفصل 16).

Au	242.8	0.03(N)	
	267.6		3
Ca	422.7	0.003(A)	0.0003
Cu	324.8	0.006(A)	0.01
Eu	459.4	0.06(N)	0.0008
Hg	253.6	0.8(A)	15
K	766.5	0.004(A)	0.0008
Mg	285.2	0.004(A)	0.1
Na	589.0	0.001(A)	0.0008
Ti	276.8	0.03(A)	
	535.0		0.03
Zn	213.9	0.001(A)	15

a: الوقود هو الاسيتيلين. الحرف بين القوسين يدل على المادة المؤكسدة A = هواء و N = اكسيد الآزوتي

b: لهب أكسيد الآزوتي ، اسيتيلين

ويستعمل التعبير الأول عادة في أدبيات الامتصاص الذري. وتعرف "الحساسية" بأنها التركيز اللازم لإعطاء امتصاص قدره 1٪ (0.0044A). وهي تساوي ميل منحنى التعبير التحليلي ولكنها لا تفصح عن شيء بشأن نسبة الإشارة الى الضجيج (S/N). أما "حد الكشف" فيعرف بأنه التركيز اللازم لإعطاء إشارة تساوي ثلاثة أضعاف قيمة الانحراف المعياري لخط الأساس "الشاهد".

وعموماً يعطي الامتصاص الذري قدرة كشف فائقة في تحليل تلك العناصر التي تصدر في أدنى من 300 nm بسبب الطاقة الحرارية العالية اللازمة لإثارة الذرات كي تصدر عند أطوال الموجات تلك. وتكون في المجال 300 الى 400 nm قابلية كشف كل من الطريقتين متقاربتين، بينما يتفوق إصدار اللهب في منطقة المرئي.

المذررات الكهرحرارية: Electrothermal Atomizers

تبلغ كفاءة التذرير الكهرحراري 100٪ بالمقارنة مع *0.1*٪ في التذرير باللهب. ولا يزيد حجم العينة اللازم عن بضع ميكروليترات.

مع أن الشرق الى اللهب هو أكثر طرائق الحصول على البخار الذري ملاءمة وتكرارية، يبقى أقلها كفاءة فيما يتعلق بتحويل جميع عناصر العينة الى بخار ذري وتقديمها الى المسار الضوئي. وقد قدرت الكفاءة الكلية للتذرير وقياس الأيونات الموجودة في المحاليل المشروقة بما لا يزيد عن 0.1٪. كذلك لا يتعدى ما تحتاجه طرق الشرق للتحليل عن بضع ميلليترات من حجم محلول العينة.

والمذررات الكهرحرارية هي نمط من الأفران الصغيرة توضع فيها قطرة من العينة تجفف ثم تفكك في درجات الحرارة العالية لإعطاء سحابة من البخار الذري.

وتقارب كفاءة المذررات الكهرحرارية 100٪ وتتحسن حدود الكشف معها بـ 100 الى 1000 ضعفاً عن طرق شرق اللهب. وسيتركز النقاش على المذررات المسخنة بالمقاومة. وعلى الرغم من أنها لا تجدي عموماً في قياسات الإصدار لكنها ملائمة تماماً لقياسات الامتصاص الذري. يبين الشكل 15 ـ 8 مخططاً ترسيمياً لمذرر كهرحراري نموذجي.

وتتلخص طريقة التذرير الكهرحراري بوضع بضع ميكرولترات من العينة في أنبوب غرافيت أفقي أو على قضيب من الكربون أو على شريط من التانتاليوم، ثم يسخن الأنبوب أو القضيب المقاوم بإمرار تيار عبره. تجفف العينة في البدء في درجة حرارة منخفضة لعدة ثوان (100° الى 200°C)، يعقب ذلك خطوة التحليل الحراري في 500° الى 1400°C للتخلص

من المادة العضوية التي يترافق وجودها بتشكل الدخان وتبعثر المنبع الضوئي أثناء إجراء القياس، ويقوم غاز الأرغون الجاري بطرد الدخان الناتج عن التفكك الحراري. وأخيراً تذرر العينة بسرعة عالية حرارياً في درجة حرارة أعلى تصل حتى 3000°C.

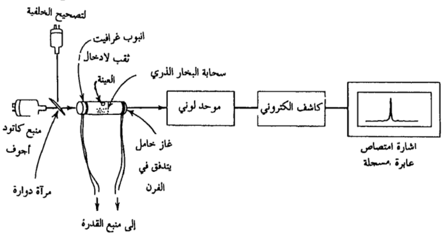
يمر مسار الضوء عبر المذرر (أو عبر الأنبوب)، وتسجل قمة امتصاص حادة بدلالة الزمن أثناء مرور السحابة الذرية عبر المسار الضوئي (الشكل 15 ـ 8). ويتعلق مقدار المعدن المتبخر مباشرة إما بارتفاع القمة الملاحظة أو بمساحتها. ويجري التسخين في وسط خامل (مثلاً غاز الأرغون)، وذلك لمنع أكسدة الغرافيت أو الكربون في درجات الحرارة العالية، وكذلك لمنع تشكل أكاسيد المعادن المنيعة.

ولعل إحدى أكبر الصعوبات المصادفة في طرق التذرير الكهرحرارية تكمن في أن التأثيرات المتبادلة بين العناصر هي أكثر وضوحاً منها في اللهب. ويمكن أحياناً التعويض عن التداخل باستخدام طريقة الإضافات المعيارية أسلوباً للتعيير، والتي يضاف فيها المحلول المعياري الى محلول منفصل للعينة، فتكون زيادة الإشارة المقيسة متناسبة مع التركيز المضاف، مع تشابه الحامل في كل من العينة والمحلول المعياري (انظر أدناه).

ويتغير عادة كل من ارتفاع القمة وشكلها مع تغير تركيز الحامل. ولتقليل تداخل الحامل وزيادة الدقة تعين مساحة القمة بالتكامل أو بالحساب بدلاً من قياس شدتها الأعظمية، مما يتطلب أجهزة أكثر تقدماً.

وامتصاص الخلفية، في الطرق الكهرحرارية، وحتى في التحلل الحراري قبل خطوة التذرير، يفعل فعله هنا أكثر منه في طرق اللهب، لا سيما في العينات الحيويةوالبيئية. ويتأتى هذا عن المواد العضوية المتبقية أو الأملاح المتخلفة بعد تبخير المحلول.

> تزداد أهمية تصحيح الخلفية في المذررات الكهرحرارية.



الشكل 15 ـ 8 التذرير الكهرحراري

تتراوح حدود الكشف، كما يوردها صناع المذررات الكهرحرارية، في المجال 10^{-10} ـ 10^{-12} غراماً أو أقل! ويعتمد حد الكشف التركيزي على حجم العينة. ويتعلق هذا بتركيب حامل العينة وبتركيز العنصر المقيس. فبفرض أن حجم العينة التي تحلل من أجل عنصر ذي حد كشف 10^{-11} غراماً هو 10ml، عندئذ يكون حد كشف التركيز 10^{-11}g / 0.01 ml أي 10^{-9} غ/مل، وهذا يساوي 1 نانوغرام/مل أو 1 جزء في البليون. لذلك تتوضح حساسية هذه التقنيات للعيان مهما كان حجم العينة صغيراً.

تعد الطرائق الكهرحرارية مكملة لطرائق اللهب. فالطرائق الأخيرة أكثر ملاءمة للحالات التي يكون فيها تركيز العنصر المقيس عالياً مع توفر حجم مناسب للقياس. وهي ذات تكرارية ممتازة وتدبير التداخل فيها أمر سهل. أما التقنيات الكهرحرارية، من جهة أخرى، فتستخدم في التراكيز الشديدة الانخفاض أو عندما يكون حجم العينة جد ضئيل. ومن الممكن تحليل العينات الصلبة مباشرة دون الحاجة الى إذابتها في محلول. ويحتاج تعيير واستخدام الطرائق الكهرحرارية الى حرص بالغ، ولكنها تبقى واحدة من أكثر طرائق التحليل الكيميائي حساسية.

تعيين الزئبق دون لهب: Flameless Mercury Determination

يعين الزئبق بطريقة بالغة الحساسية بالتذرير دون لهب في درجة حرارة الغرفة. ويجمع الزئبق، في هذه الطريقة، (مثلاً في الهواء أو الماء أو العينات المهنية) في محلول برمنغنات البوتاسيوم. تؤكسد البرمنغنات مركبات الزئبق العضوية مثل أكسدتها لزئبق العنصري وتعطي أيونات الزئبق. وعندما تجري التحليل يجري التخلص من البرمنغنات الزائدة بالهيدروكسيل أمين مع مرجع آخر هو $SnCl_2$ مثلاً، وذلك لإرجاع أيونات الزئبق الى الزئبق الحر. ونظراً لارتفاع ضغط بخار الزئبق الحر في درجة حرارة الغرفة، يمكن جرف بخار الزئبق بقرقرة غاز الآزوت خلال المحلول في أرلينة ونقله الى أنبوب زجاجي (ذي نافذة من الكوارتز تمرر أشعة UV) يتراصف موازياً لمسار الضوء في مطياف الامتصاص الذري. يمتص بخار الزئبق خطوط الزئبق تماماً مثلما يفعل الزئبق الذري في اللهب. وتتمتع هذه الطريقة بكفاءة تذرير عالية وبحدود كشف نموذجية تساوي بضع نانوغرامات، وإذا ما قورنت مع الطرق الكهرحرارية فلها قصب السبق لأن الطرق الأخيرة تؤدي الى ضياع قسم من الزئبق بالتطاير أثناء دورات التجفيف والتفحيم قبيل التذرير. وينبغي، في هذه الطريقة، توخي الحرص وتحاشي وجود أبخرة المذيب العضوي الماص لأشعة UV، لا سيما أن أغلبها يمتص بقوة عند خط الزئبق 253.7 nm المستعمل عادة في القياس.

15 - 6 التعيير بطريقة المعيار الداخلي والإضافات المعيارية:

Internal Standard and Standard Addition Calibration

تتغير الإشارة في تقنية الامتصاص الذري، مع الزمن بسبب تقلبات سرعة تدفق الغاز وسرعات الشرق. وتتحسن الدقة بتقنية "المعيارات الداخلية". وكمثال على ذلك، يتضمن مقياس بسيط لطيف إصدار اللهب، مصمم لقياس كل من الصوديوم والبوتاسيوم آنياً في المصل باستخدام أطوال موجة ثابتة وكاشفين منفصلين، يتضمن عادة قناة كاشف وقناة طول موجة ثابتة من أجل الليثيوم. يضاف تركيز محدد من الليثيوم الى المحاليل المعيارية والعينات جميعاً. يقوم الجهاز بقراءة وتسجيل نسب الإشارات K/Li و Na/Li. وعندما تتفاوت سرعة الشرق، مثلاً، تتأثر كل إشارة بالمقدار نفسه، وتبقى النسبة في تركيز معين من K أو Na ثابتة.

> **يخضع المعيار الداخلي للتداخلات ذاتها التي تؤثر في العينة، فيحذف قياس نسبة العينة الى المعيار الداخلي هذه التداخلات.**

ينبغي أن يكون عنصر المرجع الداخلي مشابهاً كيميائياً للعنصر المحلل، وأن لا يكون طولا موجتيهما شديدي الاختلاف. انظر المرجع 11 في نهاية الفصل لمزيد من النقاش بشأن انتقاء المعيار الداخلي.

وتصادف صعوبة ثانية في طرق قياس طيف اللهب تتظاهر بتخميد الإشارة (وأحياناً تعزيزها) بتأثير حامل العينة، نتيجة ارتفاع اللزوجة أو بسبب التفاعل الكيميائي مع العنصر المحلل. ويلجأ عادة الى "التعيير بالإضافات المعيارية" لجعل الأخطاء من هذا النوع أصغرية. تقاس العينة بالطريقة الاعتيادية لإعطاء إشارة معينة. ويؤخذ جزء منفصل من العينة

ويضاف إليه مقدار معلوم من المحلول المعياري ويخضع لجميع إجراءات العملية التحليلية، وتسجل بالتالي إشارة جديدة. ثم يخضع المحلول المعياري بعدئذالى تعديل للحامل الذي أجري على العينة، فتكون زيادة الإشارة عائدة الى المحلول المعياري المضاف، والإشارة الأصلية عائدة الى العنصر المجهول. ومن الضروري إجراء تصحيحات الشاهد، وذلك بتطبيق التناسب البسيط وبفرض أن العمل يجري في الجزء الخطي من منحني التعيير ويستحسن إجراء إضافتين من المحلول المعياري لضمان الخطية.

> في التعيير بالإضافة المعيارية يضاف المحلول المعياري الى العينة وبالتالي يخضع لتأثير الحامل ذاته الذي تتعرض له العينة.

مثال (15 ـ 1): تحلل عينة من المصل لتعيين البوتاسيوم بقياس طيف إصدار اللهب باستخدام طريقة الإضافات المعيارية. يضاف الى حجمين من المصل كل منهما 0.50 مل مقدار 5.0 مل من الماء. ويضاف الى أحدهما 10.0 ميكروليتر من محلول 0.050M KCl، فتكون إشارتا الإصدار بواحدة لا على التعيين هما 32.1 و 58.6. ما هو تركيز البوتاسيوم في المصل؟

<u>**الحل:**</u>

مقدار المعيار المضاف هو :

$$0.010 \times 0.050\ M = 5.0 \times 10^{-4}$$ ميلي مول مل

ويعطي هذا إشارة قدرها:

$$58.6 - 32.1 = 26.5$$ وحدة لا على التعيين

فتكون ميلي مولات البوتاسيوم في العينة:

$$5.0\times10^{-4} \times \frac{32.1}{26.5} = 6.06\times10^{-4}$$ ميلي مول

توجد هذه الكمية في 0.50 مل من المصل، فالتركيز إذن:

$$\frac{6.06\times10^{-4}\ \text{ميلي مول}}{0.50\ \text{مل مصل}} = 1.21\times10^{-3}$$ ميلي مول/مل من المصل

ويتم في طريقة الإضافة المعيارية إنشاء منحني تعيير مشابه لما هو معطى في الشكل 12 ـ 6، حيث يمثل المحور Y إشارة الإصدار أو الامتصاص الذري. وإذا كان حجم المحلول المعياري لا يستهان به، تصحح الإشارات من أجل التمديد بالضرب بالعامل $(V + v / V)$ حيث تمثل V الحجم الابتدائي و v الحجم المضاف.

الأسئلة:

المبادىء:

1 ـ صف مبادىء قياس طيف الإصدار، ما هي التجهيزات اللازمة في هذه التقنية؟

2 ـ صف مبادىء قياس طيف إصدار اللهب ومطيافية الامتصاص الذري.

3 ـ قارن بين إصدار اللهب ومطيافية الامتصاص الذري فيما يتعلق بالتجهيزات والحساسية والتداخلات.

4 ـ لماذا يعد مصدر الخط الحاد لا غنى عنه في مطيافية الامتصاص الذري؟

5 ـ اشرح السبب الذي يجعل حساسية قياس طيف إصدار اللهب تقارب غالباً حساسية مطيافية الامتصاص الذري، بالرغم من أن الذرات المثارة حرارياً في اللهب لا يزيد مقدارها عن كسر صغير من عدد الذرات الكلي.

6 ـ تتنبأ علاقة ماكسويل ـ بولتزمان بأن جزء الذرات المثارة في اللهب شديد الاعتماد على كل من درجة الحرارة وطـول الموجة، في حين يبقى جزء الذرات في الحالة الأرضية عالياً في جميع الأحوال. ومع ذلك لا تظهر تقنيتا إصـدار اللهب ومطيافية الامتصاص الذري عملياً اختلافات ذات شأن مـن حيث اعتمادها على طول الموجة في تحليل كثير من العناصر وذلك من أجل الأطوال الموجية الأكبر من 300 nm تقريباً. لماذا ذلك؟

7 ـ اشرح السبب الذي يجعل طيوف امتصاص الذرات تظهر على شكل خطوط متقطعة لدى أطوال موجة محددة وليس على شكل عصابات عريضة كالتي تظهر بها الطيوف الجزيئية.

8 ـ لماذا يعزز استخدام المذيبات العضوية الحساسية في طرق قياس طيف اللهب؟

9 ـ لماذا يعزز استخدام المذررات الكهرحرارية الحساسية في مطيافية الامتصاص الذري؟

10 ـ اشرح السبب الذي يجعل عنصر المعيار الداخلي يحسّن الدقة في مطيافية الامتصاص الذري.

التجهيزات:

11 ـ اشرح آلية عمل مصباح الكاثود الأجوف.

12 ـ صف الحراق ذا المقصورة المسبق المزج والحراق الكلي الاستهلاك. قارن بينهما من حيث الكفاءة والحساسية.

13 ـ اشرح السبب الذي يجعل منبع الإشعاع في أجهزة الامتصاص الذري قابلاً للتعديل غالباً.

التداخلات:

14 ـ عين الرصاص في ماء البحر بمطيافية الامتصاص الذري. وقد استخلص مركبه المتمخلب APCD (أمونيـوم بيروليدين كاربو دي ثيوات) في المتيل آيزو بوتيل كيتون وشرق المذيب العضوي. كما عومل المحلول المعياري والشـاهد بطريقة مماثلة وكان قياس الشاهد صفراً. جرت القياسات عند خط 283.3 nm. وأجري تعيين منفصل باستخدام القيـاس الفولطي بالتجريد الأنودي بين أن نتائج الامتصـاص الـذري أعلى مـن الواقـع بـ 100٪. وبفـرض أن نتـائج القيـاس الفولطي بالتجريد الأنودي صحيحة، ما هو سبب النتائج الخاطئة وكيف يمكن تحاشيها في التحاليل اللاحقة؟

15 ـ لماذا يتحتم استخدام لهب أوكسيد الآزوتي ـ الأستيلين في بعض الأحيان في مطيافية الامتصاص الذري؟

16 ـ لماذا يضاف أحياناً تركيز مرتفع من ملح البوتاسيوم الى كل من العينة والمحلول المعياري في طرائق امتصاص أو إصدار اللهب؟

17 ـ يلاحظ أن التداخلات الكيميائية أكثر انتشاراً في اللهب «البارد»، كلهب هواء ـ بروبان، ولكن استعمال هذا النـوع من اللهب مفضل في تعيين المعادن القلوية. علل ذلك.

18 ـ لاحظ محلل أن إشارة إصدار اللهب لمحلول 1.0 جـزء في المليون مـن الصوديـوم (ppm) تسـاوي 110، بينمـا يعطي المحلول ذاته المحتوي على 20 جزء في المليون من البوتاسيوم قـراءة 125. وقـد تبـين أن محلـول 20 جـزء في المليون مـن البوتاسيوم لا يبدي أي قراءة شاهدة. فسر هذه النتائج.

مسائل:

الحساسية:

19 ـ يعطي محلول من الرصاص تركيزه 12 جزء في المليون إشارة امتصاص ذري تساوي 8.0٪ امتصاص. ما هي حساسية الامتصاص الذري؟

20 ـ تبلغ حساسية الامتصاص الذري للفضة 0.050 جزء في المليون في شروط محددة. ما هي قيمة الامتصاص المتوقع لمحلول من 70.0 جزء في المليون في الشروط ذاتها؟

توزع بولتزمان:

21 ـ يصنف انتقال خط الكادميوم 228.8 nm بأنه انتقال $^1S_1$ - $^1S_0$. احسب النسبة N_e/N_0 في لهب الهواء ـ الأستيلين. ما هي النسبة المئوية للذرات المثارة؟ تعطى سرعة الضوء بالمقدار 3.0×10^{10} سم/ثا. ويساوي ثابت بلانك 6.62×10^{-27} ارغه-ثا وثابت بولتزمان 1.380×10^{-16} ارغه K^{-1}.

الحسابات الكمية:

22 ـ لتعيين الكالسيوم بمطيافية الامتصاص الذري، يحضر محلول والد من الكالسيوم بإذابة 1.834 غ من $CaCl_2.2H_2O$ في الماء ثم التمديد الى 1 ليتر. يمدد هذا المحلول بعدئذ بالنسبة 1:20. تحضر محاليل معيارية من المحلول الأخير بالتمديد وفق النسب التالية: 1:20 و 1:10 و 1:5، وتمدد العينة بالنسبة 1:25. يضاف كلور السترونسيوم الى المحاليل جميعها قبل التمديد لإعطاء 1٪ (وزن/حجم) لتفادي تداخل الفسفات. يحضر محلول شاهد ليعطي 1٪ من $SrCl_2$. وقد كانت القراءات كما ظهرت على صفحة المسجل كالتالي:

الشاهد 1.5 سم، المحاليل المعيارية 10.6 و 20.1 و 38.5، العينة 29.6 سم. احسب تركيز الكالسيوم في العينة مقدراً بالجزء في المليون.

23 ـ يعين الليثيوم في مصل دم مريض مصاب باكتئاب جنوني بعد معالجته بكاربونات الليثيوم بمطيافية إصدار اللهب، باستخدام أسلوب الإضافات المعيارية. يمدد مقدار 100 ميكروليتر من المصل الى 1 مل فيعطي إشارة إصدار قدرها 6.7 سم على صفحة المسجل. ويعطي محلول آخر مماثل مضافاً إليه 10ml من محلول $LiNO_3$ تركيزه 0.010M إشارة قدرها 14.6 سم. فإذا كانت العلاقة خطية بين إشارة الإصدار وتركيز الليثيوم، فاحسب تركيز الليثيوم في المصل مقدراً بالجزء في المليون.

24 ـ يعين الكلور في الماء بشكل غير مباشر بمطيافية الامتصاص الذري وذلك بترسيبة على شكل AgCl بمقدار زائد ومعلوم من $AgNO_3$، ثم الترشيح وقياس تركيز الفضة الباقي في الرشاحة. يؤخذ مقدار 10.0 مل من كل من العينة ومن محلول معياري يحتوي على 100 ppm من الكلور، كل في أرلينة منفصلة. يضاف مقدار 25 مبللتر من محلول نترات الفضة الى كل منهما تدريجياً ويتركان فترة لتشكل الراسب ثم ينقلان جزئياً الى أنابيب تثفيل جافة ويثفلان. يشرق كل من الرشاحتين لقياس الفضة فيهما بالامتصاص الذري. يعامل الشاهد بطريقة مماثلة، بعد أن يستبدل فيه 10 مل من الماء المقطر بالعينة. فإذا علمت أن الإشارات التالية سجلت لكل من المحاليل السابقة:

الشاهد: 12.8 سم ، المعيار: 5.7 سم ، العينة: 6.8 سم ، فما هو تركيز الكلور في العينة المائية؟

الفصل السادس عشر

الاستخلاص بالمذيب SOLVENT EXTRACTION

الاستخلاص بالمذيب هو في مضمونه توزع مذاب بين طورين سائلين غير ممتزجين. وتكمن الفائدة الكبيرة لهذه التقنية في الفصل السريع و"النظيف" لكل من المواد العضوية واللاعضوية على حد سواء. نتناول في هذا الفصل بالنقاش توزع المواد بين طورين وكيفية استغلال ذلك في طرائق الفصل التحليلية. ونورد وصفاً لاستخلاص أيونات المعادن بالمذيبات العضوية، وننتهي بذكر عمليات الفصل المتعددة في حالات الفصل الصعبة، بما فيها التوزع المعاكس للتيار counter current، وتفيد التقنية الأخيرة، التي تتضمن عمليات فصل متعددة الخطوات ومتتاليتها، كمقدمة للعمليات الكروماتوغرافية التي نقدم وصفاً لها في الفصل القادم.

16 - 1 معامل التوزع: The Distribution Coefficient

يتوزع مذاب S بين طورين (بعد الرج وانفصال الطورين)، وتكون نسبة تركيزي المذاب في الطورين، ضمن حدود معينة، ثابتة وتساوي:

$$K_D = \frac{[S]_1}{[S]_2} \qquad (1 - 16)$$

حيث K_D هو "معامل التوزع"، ويمثل الدليلان المذيب 1 (مذيب عضوي مثلاً) والمذيب 2 (الماء مثلاً). فإذا كان معامل التوزع كبيراً فسوف يكون التوزع الأكبر للمذاب في الطور 1.



الشكل 16 - 1 قمع فصل

إن الأداة المستخدمة في استخلاص المذيب هي "قمع الفصل" الذي يوضحه الشكل 16 - 1.

ويجري في أغلب الحالات استخلاص المذاب من محلول مائي الى مذيب عضوي غير ممتزج مع الماء. فبعد رج المزيج في قمع الفصل الى ما يقرب من دقيقة، يترك الطوران لينفصلا، ثم تسحب الطبقة السفلى (المذيب الأكثر كثافة) لإنهاء الفصل.

يتأين العديد من المواد جزئياً في الطبقة المائية كأنها حموض ضعيفة، فيدخل بذلك تأثير الـ pH في عملية الفصل. لنأخذ كمثال استخلاص حمض البنزويك من محلوله المائي. وحمض البنزويك (Hbz) في الماء حمض ضعيف، يعطى ثابت تأينه K_aبالمعادلة (6 ـ 4)، ويعطى معامل توزعه بالمعادلة:

$$K_D = \frac{[HBz]_e}{[HBz]_a} \qquad (2 - 16)$$

حيث تمثل e المذيب الإتيري و a تمثل المذيب المائي. ولكن جزءاً من حمض البنزويك في الماء يكون موجوداً بالشكل Bz^-، بحسب كبر K_a و pH الطبقة المائية، مما يجعل الفصل الكامل صعب التحقيق.

> توزع المركبات العضوية المعتدلة بين الماء والمذيبات العضوية حسب القاعدة «الشبيه يذيب شبيهه».

16 ـ 2 نسبة التوزع: The Distribution Ratio

لعل من الأجدى أن نصف عملية الفصل بدلالة حد آخر أقرب الى الفهم، هو «نسبة التوزع»، التي تساوي النسبة بين تراكيز جميع أنواع المذاب في كل طور. وهي، في حالة المثال أعلاه:

$$D = \frac{[HBz]_e}{[HBz]_a + [Bz^-]_a} \qquad (3 - 16)$$

ومن الممكن بسهولة، اشتقاق العلاقة بين D و K_D من التوازنات المعنية.

يعطى ثابت الحموضة K_a لتأين الحمض في الطور المائي بالعلاقة:

$$K_a = \frac{[H^+]_a[Bz^-]_a}{[HBz]_a} \qquad (4 - 16)$$

وبالتالي:

$$[Bz]_a = \frac{K_a[HBz]_a}{[H^+]_a} \qquad (5 - 16)$$

ومن المعادلة (16 ـ 2):

$$[Hbz]_e = K_D\,[HBz]_a \qquad (6 - 16)$$

بتعويض المعادلتين 16 ـ 5 و 16 ـ 6 في المعادلة 16 ـ 3 ينتج:

$$D = \frac{K_D[HBz]_a}{[HBz]_a + K_a[HBz]_a / [H^+]_a} \qquad (7 - 16)$$

$$D = \frac{K_D}{1 + K_a / [H^+]_a} \qquad (8 - 16)$$

يستدل من هـذه المعادلة أنه عندما يكون $K_aD<<[H^+]_a$ فإن D تساوي تقريبا K_D، وإذا كان K_D كبيراً فسوف يستخلص حمض البنزويك في طبقة الإيتر، وتكون D أعظمية في هذه الشروط. أما إذا كان $K_aD>>[H^+]_a$، فسوف تنتهي D الى $K_D[H^+]_a / K_a$ التي تكون صغيرة ويبقى حمض البنزويك في الطبقة المائية.

في الاستخلاص بالمذيب تكون كفاءة الفصل عادة مستقلة عن التركيز.

ويعني هذا أن حمض البنزويك في المحلول القلوي، حيث يكون مؤيناً، لا يمكن استخلاصه، بينما يكون في الوسط الحمضي غير مؤين الى حد بعيد. ونتوصل الى الاستنتاجات نفسها من معاينة التوازنات الكيميائية.

تتوقع المعادلة 16 ـ 8، مثلها مثل المعادلة 16 ـ 1، أن «كفاءة الاستخلاص مستقلة عن التركيز الابتدائي للمذاب». وتمثل هذه الحقيقة إحدى مزايا طريقة الاستخلاص، فهي قابلة للتطبيق على المستويين الأثر (مثلاً المركبات المشعة) والماكروي على حد سواء، شريطة أن لا تتجاوز قيمة ذوبان المذاب في أحد الطورين وأن يتحقق غياب التفاعلات الجانبية، مثل دیمرة (dimerization) المذاب المستخلص.

وبالطبع تتغير كفاءة الاستخلاص (D) عند تغير تركيز أيون الهيدروجين. ففي المثال هنا يزداد تركيز أيون الهيدروجين بازدياد تركيز حمض البنزويك ما لم يضف محلول موقٍ من حمض ـ أساس، للحفاظ على تركيز ثابت من أيون الهيدروجين (انظر الفصل 6 بشأن نقاش المحاليل الموقية).

أهملنا، في الواقع، لدى اشتقاق المعادلة 16 ـ 8، أن نضمّن صورة الكسر في المعادلة 16 ـ 3، حداً يمثل جزء حمض البنزويك المتديمر في الطور العضوي. وتميل الديمرة للازدياد بازدياد التركيز، وبحسب مبدأ لوشاتوليه، يؤدي هذا الأمر الى إزاحة التوازن باتجاه الطور العضوي مع ازدياد التركيز. لذلك في حالات كهذه، تزداد كفاءة الاستخلاص في التراكيز العالية. ويعرض التمرين 10 في نهاية الفصل، كمثال، لاشتقاق معادلة أكثر دقة واكتمالاً.

16 ـ 3 النسبة المئوية للمستخلصة The Percent Extracted

إن نسبة التوزع، D، ثابتة ومستقلة عن النسبة الحجمية. على أن جزء المذاب المستخلص يعتمد على نسبة حجمي المذيبين. فإذا كان حجم المذيب العضوي المستعمل في الاستخلاص كبيراً، فسيؤدي ذلك الى انحلال مزيد من المذاب في هذه الطبقة للحفاظ على نسبة التركيز ثابتة وتحقيق نسبة التوزع.

ويساوي كسر المذاب المستخلص عدد ميلّي مولات المذاب في الطبقة العضوية مقسوماً على عدد ميلي مولات المذاب الكلية. وتحسب الميلي مولات من جداء التركيز المولي الحجمي في الميلي ليترات. وهكذا تساوي نسبة المذاب المستخلص المئوية:

$$\%E = \frac{[S]_o V_o}{[S]_o V_o + [S]_a V_a} \times 100\% \qquad (9 - 16)$$

حيث V_o و V_a هما حجما الطورين العضوي والمائي على التوالي. ويمكن من هذه المعادلة تبيان أن العلاقة بين النسبة المئوية للاستخلاص ونسبة التوزع هي:

$$\%E = \frac{100D}{D + (V_a / V_o)} \qquad (10 - 16)$$

وإذا كان $V_a = V_o$ عندئذ:

$$\% E = \frac{100\,D}{D+1} \qquad (11 - 16)$$

ويمكن في حالة الحجمين المتساويين، اعتبار استخلاص المذاب شبه معدوم إذا كانت D أصغر من 0.001. كما يمكن اعتبار المذاب مستخلصاً بشكل كامل إذا كانت D أكبر من 1000. ولا تتغير نسبة الاستخلاص المئوية بأكثر من 99.5٪ الى 99.9٪ عندما تزداد D من 200 الى 1000.

> يكون الاستخلاص كاملاً (99.9٪) عندما D تساوي 1000.

مثال (16 ـ 1): يرجّ مقدار عشرين ميلي ليتر من محلول مائي من حمض البوتريك تركيزه 0.1M مع 10 مل من الإيثر. يتبين، بعد انفصال الطبقات، بالمعايرة أن مقدار 0.5 ميلي مول من الحمض تبقت في الحالة المائية. ما هي نسبة التوزع، وما هي نسبة الاستخلاص المئوية.

الحل:

بما أننا بدأنا بـ 2.0 ميلي مول من حمض البوتريك فقد استخلص مقدار 1.5 ميلي مول. فيكون التركيز في طبقة الإيثر 1.5 ميلي مول/10 مل = 0.15M. أما التركيز في الطبقة المائية فيساوي 0.5 ميلي مول/20 مل = 0.025M إذن:

$$D = \frac{0.15}{0.025} = 6.0$$

وبما أن المقدار المستخلص يساوي 1.5 ميلي مول، فتكون النسبة المئوية المستخلصة (1.5/2.0)×٪ 100 = ٪75، أو:

$$\% E = \frac{100 \times 6.0}{6.0 + (20 / 10)} = 75\%$$

تظهر المعادلة 16 ـ 10 أن بالإمكان زيادة الكسر المستخلص بإنقاص النسبة V_a / V_o، وذلك بزيادة حجم الطور العضوي مثلاً. على أن الطريقة الأنجع في زيادة مقدار المذيب المستخلص،باستخدام الحجم ذاته من المذيب العضوي، تكمن في إجراء سلسلة من الاستخلاصات المتعاقبة بدفعات من حجوم أصغر من المذيب العضوي. مثلاً عندما D تساوي 10 و V_a / V_o تساوي 1، تكون النسبة المستخلصة حوالي 91٪. ويؤدي إنقاص النسبة الحجمية الى 0.5 (بمضاعفة الحجم V_o) الى زيادة E% الى 95٪. ولكن إجراء استخلاصين متتاليين بنسبة V_a / V_o=1 يعطي محصلة استخلاص قدرها 99٪. انظر المقطع التالي لمزيد من النقاش بشأن عمليات الاستخلاص المتعددة.

16 ـ 4 استخلاص المعادن بالمذيب: Solvent Extraction of Metals

لعل من أهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيب تلك المستخدمة في فصل كاتيونات المعادن. ويمكن تحقيق هذا الفصل بطرق عدة. فقد لاحظت أعلاه أن الجزيئات العضوية غير المشحونة ميالة للذوبان في الطبقة العضوية بينما تتخلف الأنيونات المشحونة من الجزيئات المتأينة في الطبقة المائية القطبية، كل ذلك في انسجام مع القاعدة التي تقول «إن الشبيه يذيب شبيهه». فأيونات المعادن لا تميل للذوبان في الطبقة العضوية بشكل محسوس. وحتى تصبح هذه الأيونات ذوابة لا بد من تعديل شحنها، وأن يضاف إليها ما يجعلها «شبه عضوية». وهناك طريقتان رئيسيتان لتحقيق ذلك.

> لاستخلاص أيون معدن بمذيب عضوي، لا بد من تعديل شحنته وربطه مع كاشف عضوي.

معقدات ترابط الأيون: Ion - Association Complexes

تعتمد الطريقة الأولى على إدخال أيون المعدن في جزيء جسيم يربـط مـع أيـون آخـر ذي شـحنة معاكسـة لتشـكيل زوجي الأيون ion pair، أو أن يربط أيون المعدن بأيون آخر ضخم المقاس (شبيه بالعضوي). فمن المعروف جيداً أنه يمكن استخلاص الحديد (III) بشكل كامل من وسط حمض كلور الماء الى ثاني اتيل ايثر. والآلية ليست مفهومـة تمامـاً، غـير أن هناك ما يدل على أن معقد الحديد الكلوري يرتبط تسانديا coordinately مع ذرة الآوكسجين في المذيـب (يقـوم المذيـب بإزاحة ماء التساند)، ثم يرتبط هذا الأيون بجزيء مذيب يرتبط تساندياً مع بروتون:

$$\left\{(C_2H_5)_2O{:}H^+, FeCl_4\left[(C_2H_5)_2OH\right]_2^-\right\}$$

وبالمثل، يستخلص أيون اليورانيل UO_2^{2+} مـن محلـول نتراتـه المـائي الى الآيـزو بوتـانول مرتبطـاً مـع أيونـين اثنـين مـن النترات $(UO_2^{2+}, 2NO_3^-)$، مع احتمال أن يكون اليورانيـوم مسـتحللاً solvated بـالمذيب لجعلـه «شـبيهاً بـالمذيب». كذلـك يشكل أيون البرمنغنات زوجي أيون مع أيون تـترافنيل أرسـينيوم $\left[(C_6H_5)_4As^+, MnO_4^-\right]$ الـذي يجعلـه شـبيهاً بـالعضوي ليستخلص بكلور المثيلين. وهناك العديد من الأمثلة الأخرى عن الاستخلاص بترابط الأيون.

متمخلبات المعادن: Metal Chelates

إن أكثر طرق استخلاص المعادن استخداماً هي الطرق التي تقوم على تشـكيل جـزيء متمخلـب مـع عـامل عضـوي مخلبي.

وكما ذكرنا في الفصل 8، فإن العامل المخلبي هو مركب يحتوي على مجموعتي تعقيد أو أكـثر. وتشـكل أغلـب هـذه العوامل مركبات متمخلبة ملونة مع أيونات المعادن، وتشكل أساس طـرق القيـاس الطيفـي لتعيـين المعـادن. وتتسـم هـذه المتمخلبات بأنها غالباً ما تكون غير ذوابة ولذلك تترسب. غير أنها تكون ذوابة في المذيبات العضوية مثـلاً بـالكلوروفورم ورباعي كلور الكربون وكلـور المثيلـين*. والكثير مـن عوامـل الترسـيب العضويـة المبينـة في الفصـل 5 تسـتعمل كعوامـل استخلاص.

عملية الاستخلاص: The Extraction Process

نظراً لأن أغلب العوامل المخلبية هي حموض ضعيفة لذلك تتأين في المـاء، وهـي تشـكل المركـب المتمخلـب باسـتبدال أيون المعدن ببروتونها القابل للتأين، وتتعدل شحنة أيون المعدن بشحنة المركب العضوي. ونسوق على ذلك مثـال المعقـد بين أيون الرصاص وثاني فنيل ثيوكاربازون (دي ثيزون):

Pb/2

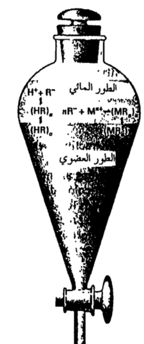
$$C_6H_5{-}NH{-}NH{-}C(=S){-}N{=}N{-}C_6H_5 + 1/2Pb^{2+} \rightleftharpoons C_6H_5{-}N(Pb/2){-}NH{-}C(=S){-}N{=}N{-}C_6H_5 + H^+$$

أخضر   أحمر

* يشيع استخدام هـذه المذيـات في عمليـات الاسـتخلاص. وينبغي توخي الحرص في التعـامل معهـا بسـبب طبيعتهـا السـمية. إذ لا ينبغي استنشاقها، وينصح باستخدام كلور المثيلين دون غيره لسميته المنخفضة. أما الكلوروفورم فسميته تعادل عُشر سمية رابع كلور الكربون.

وتنجز العملية بإضافة العامل المخلبي الى الطور العضوي. ويمكن النظر الى عملية الاستخلاص على أنها مؤلفة من أربع خطوات توازنية لكل منها ثابت توازنها الخاص بها. يوضح الشكل 16 ـ 2 هذه الخطى الأربعة. ففي الخطوة الأولى يتوزع العامل المخلبي HR بين الطورين المائي والعضوي:

$$(HR)_o \rightleftharpoons (HR)_a \quad و \quad K_{D_{HR}} = \frac{[HR]_o}{[HR]_a} \qquad (12-16)$$



الشكل 16 ـ 2 التوازنات المتضمنة في استخلاص متمخلبات المعدن بالمذيب

وفي الخطوة الثانية يتأين الكاشف reagent في الطور المائي:

$$HR \rightleftharpoons H^+ + R^- \quad و \quad K_a = \frac{[H^+][R^-]}{[HR]} \qquad (13-16)$$

وفي الخطوة الثالثة يتمخلب أيون المعدن مع أنيون الكاشف لتشكيل جزيء معتدل:

$$M^{n+} + nR^- \rightleftharpoons MR_n \quad و \quad K_f = \frac{[MR_n]}{[M^{n+}][R^-]^n} \qquad (14-16)$$

وأخيراً يتوزع المركب المتمخلب بين الطورين العضوي والمائي:

$$(MR_n)_a \rightleftharpoons (MR_n)_o \quad و \quad K_{D_{MR_n}} = \frac{[MR_n]_o}{[MR_n]_a} \qquad (15-16)$$

حيث $K_{D_{HR}}$ و $K_{D_{MR_n}}$ هما ثابتا توزع الكاشف والمركب المتمخلب على التوالي، و K_a هو ثابت تأين الكاشف، وK_f هو ثابت تشكل المركب المتمخلب. وبفرض أن معظم الجزء المتمخلب من المعدن يتوزع في الطور العضوي، وأن أيون المعدن لا يتحلمه في الطور المائي، وأن المركب المتمخلب غير متفكك في المذيب العضوي اللاقطبي، يمكن كتابة نسبة التوزع كما يلي:

$$D \approx \frac{[MR_n]_o}{[M^{n+}]_a} \qquad (16-16)$$

وبتعويض التراكيز التوازنية الملائمة من المعـادلات 16 ــ 12 حتـى 16 ــ 15 في المعادلـة 16 ــ 16 (بمـا يشبه الإجـراء المستخدم في اشتقاق المعادلة 16 ـ 8 أعلاه)، لتضمين ثوابت التوازن الأربعة، نحصل على المعادلة التالية:

$$D = \frac{K_{D_{MRn}} K_f K_a^n}{K_{D_{HR}}^n} \cdot \frac{[HR]_o^n}{[H^+]_a^n} = K \cdot \frac{[HR]_o^n}{[H^+]_a^n} \qquad (17-16)$$

ويتبين لنا من تفحص حدود المعادلة 16 ـ 17، أن نسبة التـوزع مستقلة عـن تركـيز المـذاب (أيـون المعـدن، في هـذه الحالة)، شريطة أن لا يجري تجاوز قيمـة ذوبـان المركـب المتمخلـب مـع المعـدن في الطبقـة العضويـة. ولا يؤثـر في كفـاءة الاستخلاص سوى تغيير تركيز الكاشف أو تغيير الـ pH. وتؤدي زيادة بمقدار عشرة أضعاف في تركيز الكاشف الى زيادة كفاءة الاستخلاص بذات المقدار الذي يحصل عليه بزيادة الـ pH بمقدار وحـدة واحدة (يقابل ذلـك تنـاقص قـدره عشـرة أضعاف في تركيز أيون الهيـدروجـين). وتـزداد كـل مـن هـذه التـأثيـرات مـع ازديـاد قيـمـة n. ويمكـن، باستـعـمال تركيز عال من الكاشف، إجراء الاستخلاص في المحاليل الأكثر حموضة.

تزداد كفاءة الاستخلاص بانقاص $[H^+]$ أو زيادة $[HR]$.

وتزداد كفاءة الاستخلاص أيضاً بازدياد ثبات المركب المتمخلب (K_f أكبر)، ويعد هذا المبدأ أساسياً في فصـل العديد من المعادن. ويتحسن الاستخلاص باستخدام كواشف حمضية (K_a كبيرة)، وهي عادة ذوابة نسبياً في الماء ($K_{D_{HR}}$ صغير). (ازدياد سهولة التخلي عن البروتونات يعني أيضاً سهولة التخلي عن أيونات المعادن)، وينبغي آنئـذٍ اعتبـار تأثير كـل مـن K_a وK_f معاً لسلسلة من الكواشف المخلبية المختلفة.

لا تعد طبيعة المذيب العضوي عاملاً ذا شأن في نجاح كثير من عمليات الاسـتخلاص. وهكـذا فـإن القـول الفصـل في اختيار التولوئين أو كلور المثيلين كمذيب عضوي مثلاً، يتحدد بالحاجة الى أن يكون المذيب إمـا أكـثر كثافة (CH_2CL_2) أو أقل كثافة (التولوئين) من الماء. وقد يؤثر المذيب، في حالة المعادن المتعددة التكافؤ ($n>1$)، في نسبة التوزع. وهذا نـاجم عن أنه يؤثر في معاملات توزع كل من الكاشف والمركب المخلبي، أي أن ذوبانهما يتغـير بتغـير المذيـب. ويكـون التغـير النسبي لكلا الذوبانين عادة نفسه، ولكن نظراً لأن $K_{D_{HR}}$ يرفع الى قوة n، فإن المذيب الذي يذيـب الكاشـف بقـدر أكـبر يعطي قيمة D أدنى. فمثلاً يكون الدي ثيـازون ومركباتـه المتمخلبـة أكـثر انحـلالاً في الكلوروفـورم منهـا في رابـع كلـور الكربون، وبالتالي يحتاج الاستخلاص بالمذيب الأول الى pH أعلى من المذيب الثاني.

كفاءة فصل متمخلبات المعادن: The Separation Efficiency of Metal Chelates

يمكن التنبؤ بكفاءة فصل زوجين مـن المعـادن في pH معين وتركيز معلوم للكاشـف بـالعودة الى المعادلـة 16 ــ 17. ويساوي عامل الفصل β النسبة بين نسبتي التوزع لمركبي المعـدن المتمخلبـين المتشـكلين مـع الكاشـف نفسـه. وبمـا أن K_f و $K_{D_{MRn}}$ فقط هما اللذان سيتغيران بتغير المعدن لذا يكون:

$$\beta = \frac{D_1}{D_2} = \frac{K_{f(1)} K_{D_{MRn(1)}}}{K_{f(2)} K_{D_{MRn(2)}}} \qquad (18-16)$$

وهكذا يتبدى بوضوح أن كفاءة الفصل تعتمد على نسبة كل من ثابتي تشكل وذوبان المركبين المتمخلبين.

وقد تبين أن ثبات عدد محدود من معقدات المعادن الثنائية التكافؤ، مع تساوي الشروط الأخرى، مستقل الى درجة كبيرة عن طبيعة الكواشف المخلبية، نوردها فيما يلي مرتبة وفق تناقص ثباتها:

Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg

وقد يتغير ترتيب الاستخلاص عن التتالي السابق نتيجة للفروقات في ذوبان المركبات المتمخلبة. كما أن للإعاقة الفراغية (التي تعيق فيها زمرة وظيفية على جزيء الكاشف تفاعل هذه الأخيرة مع أيون معدن ما) دورها في التأثير على تخصصية الاستخلاص. مثلاً يشكل 8 ـ هيدروكسي كينولين (أوكسين) مركباً متمخلباً مع كثير من المعادن، من ضمنها الألومنيوم:

Al/3

O N

أما مشتق الأوكسين 2 ـ مثيل ـ 8 ـ هيدروكسي كينولين:

OH N CH_3

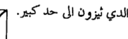
فلا يشكل معقداً مع الألومنيوم لأن زمرة المثيل المضافة لا تفسح المجال لتجمهر ثلاثة جزيئات حول هذا الأيون الصغير.

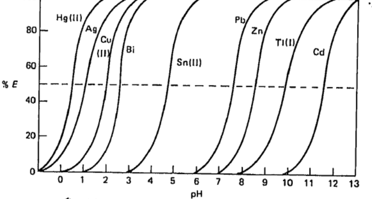
وهناك طريقة أعمّ لزيادة انتقائية الاستخلاص تعتمد على إضافة «العوامل الحاجبة masking agents». وهذه المركبات معقّدة تشكل معقدات مشحونة تمتاز بثبات أكبر مع بعض المعادن. ومن هذه العوامل الحاجبة الشائعة الاستعمال كل من الـ EDTA (انظر الفصل 8) وأيون السيانيد. فمع أن Cu^{+2} يشكل معقداً أكثر ثباتاً مع الأوكسين من VO_2^{2+}، فإن بالإمكان استخلاص الفاناديوم بوجود النحاس بإضافة الـ EDTA، الذي يشكل مع النحاس معقداً ($Cu - EDTA^{2-}$) يفوق في ثباته معقد الأوكسين.

تشكل العوامل الحاجبة معقدات مشحونة مع المعادن المتداخلة وتمنع استخلاصها.

يمكن التحكم عادة بانتقائية الاستخلاص بالتعديل المناسب للـ pH. يوضح الشكل 16 ـ 3 تأثير الـ pH على النسبة المئوية المستخلصة من أجل سلسلة من المعادن باستخدام الدي ثيزون المعروف أنه عامل معقد ذو فائدة جلية. يتبين لنا أنه بالإمكان فصل الزئبق (II) عن جميع المعادن الأخرى، باستثناء الفضة والنحاس، وذلك بالاستخلاص في pH =1. وبالعكس من الممكن في pH = 10، استخلاص جميع المعادن وفصلها عن الكادميوم. يمكن إجراء فصل إضافي بواسطة تقنية الاستخلاص الرجعي، ولندرس كمثال مزيجاً من الزئبق والبزموت والقصدير والرصاص والكادميوم، ينبغي أن نفصل القصدير عن العناصر الأخرى. تستخلص العناصر الثلاثة الأولى في pH = 6 وتفصل عن العنصرين الأخيرين. ويمكن بعد

الانتهاء من الاستخلاص إجراء استخلاص رجعي على القصدير بنقلــه الى الطـور المـائي في pH = 3.5، ويتخلـف الزئبـق ومعظم البزموت في الطور العضوي. وينبغي أن لا ننسـى أن مواضـع المنحنيـات في الشـكل 16 ـ 3 تعتمـد علـى تركـيز


الدي ثيزون الى حد كبير.



الشكل 16 ـ 3 منحنيات استخلاص كيفية لدي ثيزونات المعادن في رابع كلور الكربون

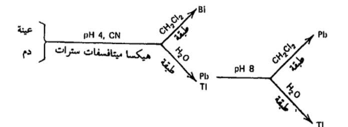
16 ـ 5 الفصل التحليلي: Analytical Separations

لعل أهم تطبيقات الاستخلاص بالمذيب استعماله في تعيين المعادن بالقياس الطيفي في المنطقة المرئية من الطيف. فكثـير من الكواشف العضوية تشكل مركبات متمخلبة ملونة مع المعادن، ولكن أغلب هذه المعقدات لا يذوب في الماء ولكنهـا تذوب في المذيبات العضوية، مما يسهّل استخلاصها. ونظراً لأن الكاشف المخلبي نفسه يكون ملوناً، فلا غرابة أن يتداخـل طيف امتصاصه مع طيف مركب المعدن المتمخلب، لذلك من الضروري إجراء تصحيح بالشاهد أو غســل الكاشـف مـن الطور العضوي. وهنا أيضاً يمكن تعديل انتقائية التعيين بالعوامل التي سلف نقاشها.

يشيع استخدام الاستخلاص بالمذيب في تحاليل الدواء. ولمزيد مـن التفصيـل يوصـى بـالرجوع الى المرجـع 6 الـوارد في نهاية هذا الفصل وكذلك في الفصل 17.

تركز مادة العينة بسهولة باستعمال حجم صغير من المذيـب العضـوي. وتتعـزز الحساسـية عندمـا يتعين تركـيز المـادة المجهولة وهي في الطور العضوي (مثلاً بالقياس الطيفي أو الامتصاص الذري).

ونسوق كمثال على استعمال طريقة الاستخلاص بالمذيب في المختبر السريري، فصل وتعيين الرصاص في الـدم. فبعـد تخريب المادة العضوية (انظر الفصل 22) يُشكَّل مركب الرصاص المتمخلب مع الدي ثيزون ثم يُستخلص هــذا المتمخلـب في pH ما بين 8 ـ 10 بكلور المثيلين ويعين بعدئذ بالقياس الطيفي.



الشكل 16 ـ 4 الاستخلاص الانتقائي بالمذيب للرصاص من الدم بكلور المثيلين باستخدام كاشف الدي ثيزون

ينبغي توخي الحذر في هذه الطريقة لتحقيق الانتقائية المطلوبة. إذ يمكن التخلص من كثير من التداخلات الرئيسة بالاستخدام العقلاني للعوامل الحاجبة مع التعديل المناسب للـ pH قبل مباشرة استخلاص معقد الرصاص بالمذيب. يلخص الشكل 16 ـ 4 إحدى الخطط بهذا الشأن.

نرى بالعودة مرة أخرى الى الشكل 16 ـ 3، أن الاستخلاص لدى pH = 8 يؤدي الى استخلاص كل من Hg و Ag و Cu و Bi و Sn(II)، وبدرجة أقل كل من Zn و Pb (لا يستخلص الرصاص كمياً عند هذه القيمة من الـ pH)، ولكن هذا ليس مشكلة طالما أن المحاليل المعيارية تعامل بالمثل كالعينة). أما Hg و Ag و Sn فلا يحتمل وجودها في الدم، على العكس من Cu و Zn، كما سنرى أن Bi يتشابه كيميائياً مع Pb وقد يظهر خطأً بأنه رصاص. تعتمد درجة تداخل المعادن الأخرى على مدى تداخل طيوف امتصاص مركباتها المتمخلبة مع الدي ثيزون مع طيف امتصاص الرصاص ـ الدي ثيزون. وبإضافة عامل حاجب، كالسيانيد مثلاً، تتعقد مجموعة معادن التوتياء (Zn و Cd و Hg) مع Cu وتنجو من الاستخلاص. ويمكن التخلص من Bi بإخضاعه للاستخلاص المسبق لدى pH = 4. كذلك تضاف السيترات لتعقيد Fe ومنع ترسبه على شكل هيدروكسيد، وتضاف هيكساميتافسفات لمنع ترسب فسفات الكالسيوم لدى الـpH القلوية السائدة.

> يحقق الجمع بين العوامل الحاجبة والتحكم في الـ pH مزيداً من النجاح في الانتقائية.

من الضروري أن يبقى Tl دون استخلاص لتشابهه في السلوك السمي مع الرصاص. ويحتاج ذلك الى تحكم دقيق في الـ pH (pH = 8). تجري عمليات الاستخلاص عادة في pH = 10 حيث لا يحتاج الاستخلاص الكفء للرصاص الى تحكم دقيق في الـ pH. ويمكن في هذه الحالة إجراء استخلاص راجع لـ Tl في pH = 8، ويقتصر ذلك على الحالات التي تعطي اختباراً موجباً عند pH = 10؛ فالرصاص يبقى في الطبقة العضوية، أما Tl فيتوزع في الطبقة المائية.

إن معظم المعادن الواردة في الجدول 5 ـ 2 في الفصل 5 قابلة للاستخلاص بكلور المثيلين أو المذيبات العضوية الأخرى باستعمال الكواشف المبينة في الجدول.

16 ـ 6 الاستخلاص المتعدد الدفعات: Multiple Batch Extraction

قد يكون المرغوب في بعض الحالات تحقيق فصل كامل للمذاب وذلك عندما لا يتحقق الفصل الكمي بخطوة واحدة. وقد سلف وذكرنا أن من الممكن زيادة النسبة المئوية المستخلصة بزيادة الحجم. ومع ذلك يبقى أفضل أسلوب لتحقيق الاستخلاص بكفاءة عالية إجراء استخلاص متعدد باستعمال الحجم ذاته من المذيب ولكن على دفعات صغيرة متعاقبة.

ومن المفيد عند إجراء الحسابات في حالة الاستخلاص المتعدد أن نعين كسر العينة الباقي دون استخلاص بعد عدد معين من عمليات الاستخلاص. يجري ذلك بسهولة ويسر من المعادلة 16 ـ 10، مع ملاحظة أننا نحصل على الكسر المستخلص [$D + (D+V_a / V_o)$] بقسمة هذه المعادلة على 100. ويعطي طرح هذا الكسر من 1 الكسر F الباقي دون استخلاص:

$$F = 1 - \frac{D}{D + (V_a / V_o)} \qquad (19 - 16)$$

وتعطي هذه المعادلة بعد إعادة ترتيبها:

$$\boxed{F = \frac{V_a}{DV_o + V_a}} \qquad (20 - 16)$$

يمكن أن يكون V_a و V_o أي طورين غير ممتزجين، ولكنهما عادة الطوران المائي والعضوي على الترتيب، وقد جعلنا V_a يمثل الحجم المحتوي على المقدار الابتدائي من المذاب. ويعطي ضرب هذا الكسر بـ W_a، المقدار الابتدائي للمذاب (بالغرامات أو المولات) أو تركيزه في الطور المائي الابتدائي، المقدار أو التركيز W المتبقي في الطور بعد إجراء استخلاص واحد:

$$W = W_a\left(\frac{V_a}{DV_o + V_a}\right) \qquad (21 - 16)$$

أما بعد إجراء n خطوة استخلاص منفصلة بحجوم متساوية من V_o، عندئذ تضرب W_a بـ F عدداً من المرات يساوي n:

$$W = W_a\left(\frac{V_a}{DV_o + V_a}\right)^n \qquad (22 - 16)$$

مثال (16 - 2): يحتوي 100 مل من محلول مائي على 1 غرام من المذاب. احسب المقدار المتبقي في الطور المائي بعد (آ) استخلاص واحد بـ 90 مل من مذيب عضوي وبالكواشف المناسبة (ب)استخلاص واحد بـ 30 مل من المذيب السابق (جـ) ثلاثة استخلاصات متتالية بـ 30 مل من المذيب لكل منها، بفرض أن نسبة توزع الاستخلاص تساوي 10٪.

الحل:

(آ)

$$W = 1.00\left(\frac{100}{10 \times 90 + 100}\right) = 0.100 \text{ g}$$

(ب)

$$W = 1.00\left(\frac{100}{10 \times 30 + 100}\right) = 0.250 \text{ g}$$

(جـ)

$$W = 1.00\left(\frac{100}{10 \times 90 + 100}\right)^3 = 0.0156 \text{ g}$$

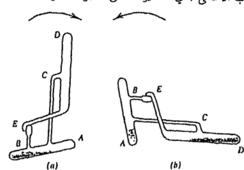
وهكذا، يستخلص مقدار 90٪ من المذاب بـ 90 مل من المذيب، ويستخلص 75٪ منه بـ 30 مل من المذيب، بينما يستخلص 98.4٪ من المذاب بثلاث دفعات من المذيب، 30 مل لكل دفعة.

يبين لنا هذا المثال أن الاستخلاص الكمي أفضل ما يتحقق باللجوء الى الاستخلاص المتعدد بحجوم صغيرة من المذيب. (وهذا هو السبب في اللجوء الى غسل الأدوات الزجاجية، لتنظيفها، بعدة أجزاء من المذيب أو الكاشف) تجمع دفعات الحجوم الصغيرة في النهاية وتحلل.

16 - 7 التوزع المعاكس للتيار: Countercurrent Distribution

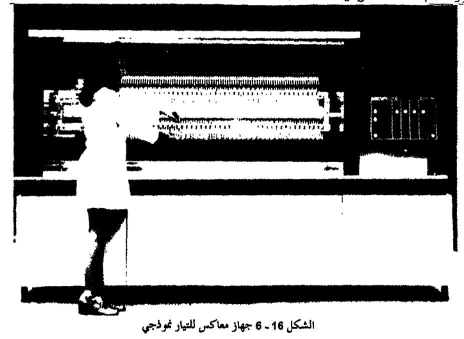
عندما نرغب بفصل مذابين لهما نسبتا توزع متقاربتان، فلن يكتب لفصلهما بعملية استخلاص واحدة كبير نجاح. وللتغلب على مثل هذه الصعوبة نلجأ للقيام بعدة استخلاصات متتالية باستعمال مذيب طازج، الأمر الذي يمكّن من فصل المزائج المتشابهة في توزعها، بطريقة تعرف باسم التوزع المعاكس للتيار. يستعمل في هذه الطريقة سلسلة من الأنابيب المتصلة تعرف باسم أنابيب كريغ للتوزع المعاكس للتيار، وهي موضحة في الشكلين 16 ـ5 و 16 ـ 6. وتتألف

جملة الفصل من العديد من هذه الأنابيب متصلة على التسلسل، يحتوي كل أنبوب منهـا على حجـيرتين منفصلتـين. تمـلأ الحجيرة A، في جميع الأنابيب بالمذيب 1 الأكبر كثافة من مذيب الاستخلاص 2، كمـا هـو موضح في الشـكل 16 ــ 5. وهو عادة طور مائي يحتوي على الكواشف المناسبة للاستخلاص مع المحاليل الموقية الضرورية. ولدى إمالة الأنبوب بزاويـة 90°، كما في الشكل 16 ـ 5، لا يسيل المذيب 1 الى الأنبوب نظراً لضآلة حجمه. يحتوي الأنبوب 1 على العينة، ويدخـل مذيـب الاسـتخلاص الى الأنبـوب الأول عـبر الفوهـة B. وبعـد الـرج والخـض الى الأمـام والخلـف والسـماح للأطـوار بالانفصـال، يمـال الأنبـوب (بتدويـره) 90° كمـا في الشـكل 16 ــ 5. يجـري المذيـب الأقـل كثافـة عـبر الأنبـوب C الى الحجيرة D. تدوّر الجملة عندئذٍ لتعود الى وضعها الأصلي مما يدفـع بـالمذيب 2 إلى الخـروج عـبر الأنبـوب E الى الأنبوب التالي (مروراً بأنبوبه B)، مخلفاً المذيب الأصلي 1 في الحجيرة A من الأنبوب الأول. يضـاف مذيـب 2 طازج الى الأنبـوب



الشكل 16 ـ 5 أنابيب كريغ للتوزع المعاكس للتيار

الأول وتعاد العملية، ولكن المذاب يكون في هذه المرة موزعاً بين الطورين في أنبوبين: إذ جـرى الانتقـال بـالمذاب، الـذي استخلص في الأصل في المذيب 2، الى الأنبوب الثاني المحتوي على المذيب 1 (لا توجـد عينـة) ليعـاد توزيعـه. تكـرر هـذه العملية مراراً بحسب كفاءة الفصل أو عدد الأنابيب.

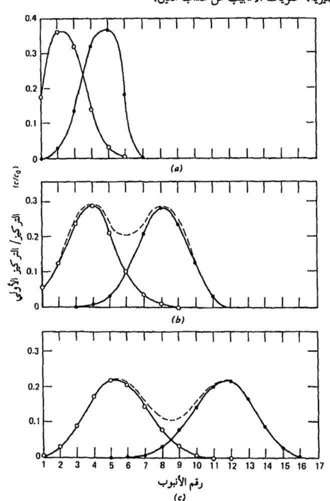


الشكل 16 ـ 6 جهاز معاكس للتيار نموذجي

يعطى كسر المذاب $F_{r,n}$، الموجود في الأنبوب رقم r بعد n انتقالاً باستخدام حجوم متساوية من المذيبين، بمعادلة ثنائي الحد التالية* :

$$F_{r,n} = \frac{n!}{r!(n-r)!}\left(\frac{1}{D+1}\right)^n \cdot D^r \qquad (23 - 16)$$

أما إذا كانت الحجوم غير متساوية فتضرب D بنسبة حجمي الطورين الأعلى والأسفل، $V_{أعلى}/V_{أسفل}$. يبين الشكل 16 ـ 7 توزع المذابين (بنسبتي توزع مختلفتين) في الأنابيب عقب أعداد مختلفة من الاستخلاصات. يلاحظ أن القمم تزداد عرضاً بازدياد عدد الأنابيب، أي أن المذاب ينتشر خلال عدد أكبر من الأنابيب بازدياد عدد الانتقالات، وتزداد إمكانية الفصل مع ازدياد عدد الانتقالات. تحلل الأنابيب، بعد انتهاء الاستخلاص، الواحد تلو الآخر لتعيين المذيب في كل منها. وتجمع، في تجربة تحضيرية، محتويات الأنابيب من مذاب معين.



الشكل 16 ـ 7 توزع مذابين في الأنابيب بعد أعداد مختلفة من الاستخلاصات. نسبة التوزع عند القمة اليسرى تساوي 7/3 وعند اليمنى 3/7 (a) بعد خمسة انتقالات (n=5)، (b) بعد عشرة انتقالات (n=10)، (c) بعد 15 انتقالاً (n=15)

* يرمز ! الى التابع العاملي، مثلاً 24 = 4 × 3 × 2× 1 = !4 .

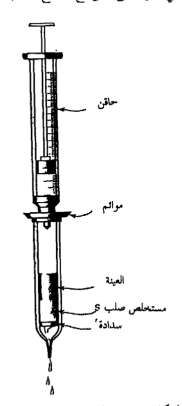
تتوافر أجهزة كريغ المعاكسة للتيار لإنجاز العمليات السابقة آلياً، وتتراوح أعداد أنابيبها بين بضعة "دستات" الى 1000 أو يزيد. وقد انتشر استعمال هذه التقنية بين الكيميائيين الحيويين لفصل مزائج الفيتامينات والحموض النووية والهرمونات وحتى البروتينات. كما أن لهذه التقنية أهميتها في الصناعة الصيدلانية لتنقية المستحضرات الدوائية. على أن بعض عمليات الفصل تتحقق الآن بمزيد من السهولة بتقنية الكروماتوغرافيا، ولكن التوزع المعاكس للتيار ما يزال له دوره في بعض التطبيقات الخاصة لا سيما على مستوى التحضير.

كيف تقوم بغسل *1000* من أنابيب الجهاز المعاكس للتيار؟ دع الجهاز يقوم بذلك عنك.

16 - 8 استخلاص الطور الصلب: Solid-Phase Extraction

بالرغم من أن للاستخلاص سائل ـ سائل فائدته فإن له محدوديته أيضاً. فالمذيبات التي تستعمل للاستخلاص تقتصر على تلك التي لا تمتزج مع الماء (مع العينات المائية). وهناك ميل لتشكل المستحلبات لدى رج المذيبات سوية، كما أن الحاجة لاستخدام حجوم كبيرة من المذيبات تؤدي الى مشاكل نفايات لا يمكن تجاهلها. بالإضافة الى أن العمليات تجري عادة يدوياً وغالباً ما تتطلب استخلاصاً رجعياً. يمكن تحاشي العديد من هذه المصاعب باللجوء الى استخلاص الطور الصلب. تعتمد هذه التقنية الربط الكيميائي لمجموعات وظيفية كارهة للماء بسطح صلب، كمسحوق السيليكا مثلاً. وكمثال شائع على ذلك ربط سلاسل C_{18} بالسيليكا. حيث يكون حجم الأنواع من مرتبة 40 ميكرومتر. تتفاعل هذه المجموعات مع المركبات العضوية الكارهة للماء بقوى فان درفالس وتستخلصها من العينة المائية التي تكون على تماس مع السطح الصلب.

في استخلاص الطور الصلب تقوم سلاسل C_{18} المرتبطة بدور المذيب العضوي.

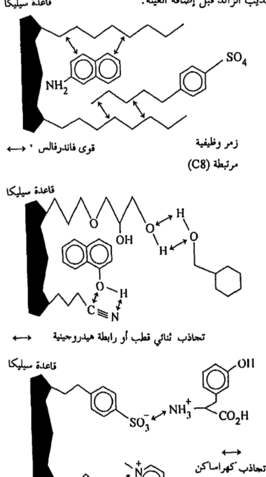


الشكل 16 - 8 خرطوشة طور صلب مع محقن

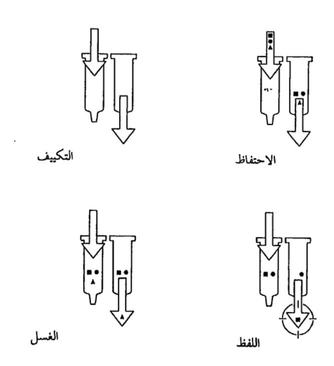
يوضع الطور المسحوق في "خرطوشة" صغيرة تشبه المحقن البلاستيكي. وتوضع العينة في الخرطوشة وترغم على الدخول إما بواسطة مكبس (ضغط موجب) أو بتأثير التفريغ (ضغط سالب) أو بالقوة النابذة (انظر الشكل 16 ـ 8). تستخلص آثار الجزيئات العضوية بعد تركيزها الأولي على العمود، لتفصل عن حامل العينة. يمكن عندئذٍ "لفظها" بمذيب كالميتانول ومن ثم تحلّل، بإحدى التقنيات المتطورة، كالكروماتوغرافيا مثلاً، (الفصل السابع عشر). كما يمكن إخضاعها لمزيد من التركيز بتبخير المذيب.

تتنوع طبيعة الطور المستخلص بحسب أصناف المركبات المزمع استخلاصها. يوضح الشكل 16 ـ 9 عدة أطوار مرتبطة بقوى فان درفالس أو برابطة هيدروجينية (تجاذب ثنائي القطب) أو التجاذب الكهراكدي.

عندما ترتبط جزيئات السيليكا مع طور كاره للماء فإنها تصبح «مضادة للبلل waterproof» ولا بد من تكييفها conditioned لتصبح قادرة على التفاعل مع العينات المائية. يتحقق ذلك بإمرار الميتانول أو ما يشابهه من المذيبات خلال وسادة الطور الماز (Sorbent)، الذي يتغلغل عبر الطبقة المرتبطة ويسهّل انتشار جزيئات الماء والعينة داخل الطور المرتبط. يمرر الماء عقب التكييف لإزالة المذيب الزائد قبل إضافة العينة.



الشكل 16 ـ 9 مستخلصات الطور الصلب باستخدام التآثرات اللاقطبية والقطبية والكهراكدة



الشكل 16 - 10 مبادىء استخلاص الطور السائل

يوضح الشكل 16 — 10 سلسلة خطوات نموذجية متبعة في استخلاص الطور الصلب. تمتز المادة قيد التحليل ومكونات العينة الأخرى عقب التكييف على وسادة استخلاص الطور الماز. وتزيل خطوة الغسل بعضاً من المكونات غير المرغوب بها، وتكمل خطوة اللفظ المهمة فتزيل العينة المرغوبة، وقد تخلف وراءها المكونات الأخرى، وذلك بحسب القوة النسبيةللتأثر مع الطور الصلب أو للذوبان في مذيب اللفظ. يطبق هذا النوع من الأجراء في تعيين المركبات العضوية في مياه الشرب. كما هو مبين في الـ (EPA): وكالة حماية البيئة. (المرجع 9).

تتوافر كذلك مواد داعمة ذات أساس بوليمري. وتمتاز هذه المواد بثباتها في مجال واسع من الـ pH وبأنها لا تمتلك زمراً متبقية من السيليكا لتتفاعل مع أيونات المعدن، مثلاً. كذلك تتوافر مستخلصات الطور الصلب على شكل مرشّحات (أقراص استخلاص) تتوزع فيها جسيمات السيليكا في نسيج ليفي من PTFE (التيفلون). وترتكز عملية الفصل على الحجم الفيزيائي الى جانب الطبيعة الكيميائية.

16 - 9 الاستخلاص بالمذيب بتقنية التحليل بالحقن التدفقي:

Solvent Extraction by Flow Injection Analysis

يمكن استعمال تقنية التحليل بالحقن التدفقي بهدف جعل حجم المذيب العضوي اللازم في عملية الاستخلاص سائل - سائل أصغرياً، بالإضافة الى أتمتة عملية الاستخلاص. والحجم المستعمل من كل من العينة والمذيب، بهذه التقنية، لا يتعدى 1 مل وسيرد الوصف التفصيلي لهذه التقنية في الفصل 19.

الأسئلة:

1 - ما هو معامل التوزع؟ وما هي نسبة التوزع؟

2 ـ اقترح طريقة لفصل الأنيلين، $C_6H_5NH_2$، وهو أساس عضوي، عن النتروبنزين، $C_6H_5NO_2$ (شديد السمية).

3 ـ صف جملتين رئيستين لاستخلاص أيونات المعادن بالمذيب، مع إيراد مثال على كل منهما.

4 ـ صف العمليات التوازنية المتضمنة في الاستخلاص بالمذيب لمتمخلبات المعادن.

5 ـ ما هو التركيز الأعظم لمعقد مخلبي معدني يمكن استخلاصه بمذيب عضوي؟ وما هو التركيز الأصغر؟

6 ـ اقترح، بالعودة الى الشكل 16 ـ 3، مخططاً لفصل (آ) الفضة والرصاص والكادميوم (ب) الفضة والبزموت والقصدير.

7 ـ ناقش تأثير الـ pH وتركيز الكاشف على استخلاص متمخلبات المعادن بالمذيب.

8 ـ ناقش مبادىء التوزع المعاكس للتيار.

مسائل:

كفاءة الاستخلاص:

9 ـ اشتق المعادلة 16 ـ 10 بدءاً من المعادلة 16 ـ 9.

10 ـ أهملنا في اشتقاق المعادلة 16 ـ 8، حقيقة أن حمض البنزويك يشكل جزيئاً ديمرياً Dimer في الطور العضوي $2HBz \rightarrow (HBz)_2$ ، $K_p = [(Hbz)_2] / [Hbz]_2$، حيث K_p هو ثابت الديمرة. اشتق علاقة نسبة التوزع آخذاً ذلك بعين الاعتبار.

11 ـ يزال مقدار ست وتسعين بالمائة من مذاب من محلول مائي حجمه 100 مل بالاستخلاص بدفعتين من مذيب عضوي حجم كل منهما 50 مل. ما هي نسبة توزع المذاب؟

12 ـ تبلغ نسبة توزع $PdCl_2$ بين طوري 3MHCl وثلاثي ـ ن ـ بوتيل فسفات المقدار 2.3. ما هي نسبة $PdCl_2$ المئوية التي ستستخلص من محلول حجمه 25.0 مل وتركيزه $7.0x10^{-4}M$ بمقدار 10.0 مل من ثلاثي ـ ن ـ بوتيل فسفات؟

13 ـ اشتق المعادلة 16 ـ 17 من المعادلة 16 ـ 16 مستخدماً المعادلات 16 ـ 12 وحتى 16 ـ 15.

14 ـ يستخلص مقدار تسعين بالمائة من معقد مخلبي معدني لدى استخدام حجمين متساويين من الطورين المائي والعضوي. ما هي النسبة المستخلصة لدى مضاعفة حجم الطور العضوي؟

كفاءة الفصل:

15 ـ جرى استخلاص معدن A بنسبة 95٪ الى طور كلور المثيلين بالدي ثيزون في pH = 6 وذلك باستعمال حجوم متساوية من المذيبين المائي واللامائي. واستخلص معدن B بنسبة 5٪ بنفس الشروط. ما هي كفاءة الفصل لكل من هذين المعدنين في pH = 6؟

16 ـ يشكل معدن ثنائي التكافؤ مركبين متمخلبين مع عاملين مخلبيين مختلفين، HA و HB. يساوي K_a لـ Ha 10^{-5} و K_a لـ HB يساوي 10^{-10}. يتساوى ذوبان المركبين المخلبيين كما أنهما يذوبان بالتساوي في الطورين $K_{D(MA2)} = K_{D(MB2)}$، كما هو الحال في العاملين المخلبيين $(K_{(HB)} = K_{D(HA)})$. احسب النسبة المئوية النسبية لكل من المركبين المتمخلبين المستخلصين في pH وتركيز للكاشف معينين وذلك بحجمين متساويين من الطورين.

الاستخلاصات المتعددة:

17 ـ بين بالحساب، من أجل مذاب نسبة توزعه 25.0، أيهما أكثر كفاءة، استخلاص 10 مل من المحلول المائي مع 10 مل من المذيب العضوي، أم الاستخلاص بدفعتين منفصلتين من المذيب العضوي، بحجم 5 مل لكل دفعة؟

18 ـ يستخلص الزرنيخ (III) بنسبة 70٪ من حمض كلور الماء 7 MHCl الى حجم مساوٍ من التولوئين. ما هي النسبة المئوية المتبقية دون استخلاص بعد ثلاث عمليات استخلاص فردية بالتولوئين؟

19 ـ تبلغ نسبة توزع اليود في الاستخلاص من الماء بالمذيب رابع كلور الكربون مقدار 65.7، احسب (الى أقرب 0.01٪) النسبة المئوية المستخلصة من 50.0 مل من الماء بعد ثلاثة استخلاصات بدفعات، 10.0 مل لكل دفعة، من رابع كلور الكربون.

20 ـ تبلغ نسبة توزع مركب متمخلب بين معدن ـ APCD (أمونيوم بيروليدين كاربو دي ثيوات) مقدار 5.96 في استخلاص من محلول مائي في pH = 3 الى مثيل آيزو بوتيل كيتون (MIBK). احسب عدد الاستخلاصات اللازمة باستخدام دفعات بحجم 25.0 مل لكل منها، من MIBK لاستخلاص 99.9٪ من هذا المعدن من 50.0 مل من البول لدى pH = 3.

21 ـ احسب من أجل محلول $PdCl_2$ في المسألة 12، عدد الاستخلاصات اللازمة بدفعات 10.0 مل من ثالث ـ ن ـ بوتيل فسفات لإزالة 99٪ من $PdCl_2$.

التوزع المعاكس للتيار:

22 ـ تساوي نسبة توزع مذاب بين مذيبين مقدار 2.6، ويراد تنقيته بالتوزع المعاكس للتيار (آ) ما هو كسر المذاب الموجود في الأنبوب الأول بعد 20 انتقالاً؟ (ب) ما هي الكسور في الأنبوب العاشر؟ (جـ) في الأنبوب التاسع عشر؟

الفهرس

الفصل الثامن

تفاعلات التعقيد والمعايرات

الفصل التاسع

تفاعلات الترسيب والمعايرات

الفصل العاشر

الخلايا الكهركيميائية وكمونات الالكترود

الفصل الحادي عشر

القياسات الكمونية

الفصل الثاني عشر

الأكسدة - الارجاع والمعايرات الكمونية

الفصل الثالث عشر

القياسات الفولطية والمحسات والكهركيميائية

الفصل الرابع عشر

القياسات الطيفية

الفصل الخامس عشر

طرائق القياسات الطيفية الذرية

الفصل السادس عشر

الاستخلاص المذيب


جامعة الدول العربية
المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم
المركز العربي للتعريب والترجمة والتأليف والنشر
بدمشق